

Étude d'un matériau cathodique à base d'oxyde de nickel-manganèse-cobalt par spectroscopie d'impédance électrochimique pour les batteries aux ions lithium

par

Valérie Charbonneau

Mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de Maître ès Sciences (M. Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, juillet 2020

Le 17 juillet 2020

Le jury a accepté le mémoire de madame Valérie Charbonneau dans sa version finale

Membres du jury

Professeure Gessie Brisard
Directrice de recherche
Département de chimie

Professeur Andrzej Lasia
Évaluateur interne
Département de chimie

Professeur Pierre Harvey
Évaluateur interne
Département de chimie

Professeur Philippe Dauphin-Ducharme
Président-rapporteur
Département de chimie

SOMMAIRE

Depuis leur commercialisation en 1991, les batteries aux ions lithium font partie intégrante des technologies de stockage d'énergie mobile et stationnaire. Celles-ci sont actuellement utilisées dans plusieurs domaines d'avenir de la société tels que l'électromobilité et le stockage d'énergie renouvelable. Il est donc devenu impératif de développer des outils diagnostiques permettant l'évaluation des paramètres liés au vieillissement des batteries aux ions lithium. En effet, l'utilisation prolongée de ce type de batteries rechargeables provoque l'apparition de plusieurs phénomènes de dégradation qui résultent en la diminution de la capacité et de la puissance initiales d'une batterie aux ions lithium. Ainsi, l'application d'une méthode diagnostique couplée à de la modélisation permet d'évaluer des paramètres liés à la dégradation de ces batteries afin d'améliorer leur durée de vie et d'assurer le maintien de leur performance. Parmi les outils diagnostiques utilisés en électrochimie, la spectroscopie d'impédance électrochimique se démarque comme étant une méthode d'analyse des résistances et des capacités internes d'un système à l'étude. De plus, elle permet l'évaluation de la diffusion liquide et solide des espèces ioniques de ce même système. En utilisant l'oxyde de nickel-manganèse-cobalt lithié ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, NMC111) comme matériau modèle d'électrode positive, une méthode diagnostique utilisant la spectroscopie d'impédance à basse fréquence a été développée afin d'étudier l'évolution des paramètres internes de dégradation de ce matériau cathodique (résistances, capacités et coefficient de diffusion à l'état solide des ions lithium) en fonction de l'état de charge de la batterie.

Dans la première partie de ce manuscrit, le développement et la validation de cette méthode sont décrits en détail. Une cellule à trois électrodes de type *Swagelok* a été utilisée afin d'obtenir un spectre d'impédance électrochimique qui représente seulement les paramètres internes de la cathode. En effet, l'insertion d'une micro-référence d'or lithiée entre les électrodes positive et négative d'une cellule permet la déconvolution des spectres d'impédance électrochimique. Cette lithiation s'effectue *in situ*, c'est-à-dire en réduisant du lithium à la surface de la coupe transversale du fil d'or de 50 μm de diamètre après l'assemblage de la cellule. Par la suite, ce système a été utilisé afin d'évaluer l'effet de

l'état de charge de la batterie sur les paramètres internes de la cathode, et ce durant le premier cycle de charge/décharge et après un court vieillissement de 50 cycles. De plus, trois potentiels limites supérieurs ont été choisis (4,2, 4,4 et 4,6 V vs Li/Li⁺) afin d'observer l'effet de cycler à l'extérieur de la plage de stabilité du NMC111 sur les paramètres de dégradation étudiés. La méthode diagnostique consiste donc à effectuer des analyses de spectroscopie d'impédance électrochimique à chaque tranche de 5 à 10% d'état de charge atteinte ou perdue durant la charge ou la décharge, respectivement, et ce à différents potentiels limites supérieurs. De cette façon, l'évolution des paramètres de transfert de charge (résistances de l'électrolyte, de contact et de transfert de charge et capacités de contact et de double couche) et de masse (coefficient de diffusion à l'état solide des ions lithium) a été observée selon le potentiel à circuit ouvert de la batterie.

Ensuite, la deuxième partie de ce document explore la synthèse de NMC monocristallin par co-précipitation dans un réacteur à agitation constante. Contrairement au NMC polycristallin utilisé pour le développement de la méthode diagnostique, le NMC monocristallin est moins affecté par certains phénomènes de dégradation telle la formation de fissures interparticulaires. Ainsi, en effectuant la synthèse de NMC monocristallin il a été possible de comparer l'évolution des paramètres de transfert de charge (résistances de l'électrolyte, de contact et de transfert de charge et capacités de contact et de double couche) pour le premier cycle de charge/décharge à 4,2 V vs Li/Li⁺. Ces résultats sont préliminaires, c'est-à-dire que davantage d'optimisation de la méthode de synthèse du NMC monocristallin est nécessaire pour ensuite appliquer l'ensemble de la méthode diagnostique. Cette section décrit donc une première perspective intéressante au projet qui utiliserait la méthode diagnostique précédemment développée.

Les résultats issus de ce mémoire ont été présentés oralement au 236^e congrès du Electrochemical Society (ECS) à Atlanta (Valérie Charbonneau, Andrzej Lasia, Robert Morash, Gessie M. Brisard, *Low-Frequency Electrochemical Impedance Spectroscopy to Diagnose the Effect of the Aging Process on Mass Transfer in Cathode Particles*, 13-17 octobre 2019, GA, USA). Ceux-ci ont également été présentés par affiche scientifique lors du colloque étudiant du Centre québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF) à l'Université de Montréal (Valérie Charbonneau, Andrzej Lasia, Robert Morash, Hubert A.

Gasteiger, Gessie M. Brisard, *Low Frequency Electrochemical Impedance Spectroscopy to Diagnose the Effects of the Aging Process on Cathode Particles : Lithium Diffusion Coefficient in $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111)*, 18 novembre 2019, QC, Canada). De plus, ils font l'objet d'un article publié (Valérie Charbonneau, Andrzej Lasia, Gessie Brisard, *Impedance studies of Li^+ diffusion in nickel manganese cobalt oxide (NMC) during charge/discharge cycles*, Journal of Electroanalytical Chemistry, février 2020).

Mots clés : Batterie aux ions lithium, diagnostic de vieillissement, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111), spectroscopie d'impédance électrochimique, coefficient de diffusion du lithium.

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier la Pre Gessie Brisard, ma directrice de recherche, de m'avoir permis de poursuivre mes études graduées dans son laboratoire. Je lui suis également reconnaissante des conseils et des opportunités qu'elle m'a prodigués tout au long de ma maîtrise. Je remercie aussi le Pr Andrzej Lasia pour m'avoir partagé ses grandes connaissances de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique et pour sa contribution considérable à l'écriture de mon premier article scientifique par l'entremise de judicieux conseils.

Je remercie grandement le Pr Hubert A. Gasteiger pour l'opportunité d'effectuer un stage dans sa Chaire de recherche à l'Université Technique de Munich à Garching en Allemagne et pour son soutien financier durant cette période. Merci également à Robert Morash, Dr Bharatkumar Suthar et Dr Daniel Pritzl pour leurs conseils et aides précieuses durant ce stage.

Une pensée va également à tout le groupe de cette Chaire de recherche (Alexandra Hartig-Weiß, Leonardo Astudillo, Björn Stühmeier, Aşkın Möbius, Ana Marija Damjanovic, etc.) pour m'avoir intégrée dans le laboratoire et pour les bons temps passés avec eux, et plus particulièrement à Johannes Sicklinger pour son aide inestimée pour mon établissement dans la ville de Garching.

Une pensée va également à mes collègues de laboratoire de l'Université de Sherbrooke (Maxime Leclerc, Walter Wakem Fankem, Jonathan Bernier, Ludovic Armel Kuitche, etc.) pour les échanges d'idées et la bonne humeur. Je remercie également Kevin Daoust et Vincent St-Onge du laboratoire du Pr Jérôme Claverie pour respectivement m'avoir aidé pour la synthèse de matériau cathodique et pour l'échange de discussions constructives sur le domaine des batteries aux ions lithium.

De plus, merci au personnel de la Plateforme de recherche et d'analyse des matériaux (Stéphane Gutierrez, Charles Bertrand et Carl St-Louis) et à Daniel Auger et Philip Richter pour leur soutien à l'avancement de multiples facettes de mon projet d'étude.

Je voudrais aussi remercier mes parents de m'avoir encouragée et soutenue dans la poursuite de mes études et mon conjoint Nicolas Oryschuk pour sa présence et son soutien moral malgré la distance. Merci également à mes amis de Sherbrooke pour l'encouragement mutuel vers la réussite académique et pour les bons moments passés ensemble.

J'aimerais également souligner l'apport financier du Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FRQNT), de Mitacs et du Ministère des Relations internationales et de la Francophonie (MRIF) pour leur soutien à la réalisation de mon stage de recherche en Bavière dans le groupe de Pr Hubert A. Gasteiger. Je remercie également le conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour leur support financier au laboratoire Brisard.

Enfin, merci à la Faculté des sciences de l'Université de Sherbrooke pour leur soutien financier qui m'a permis de présenter mes résultats devant une audience d'envergure internationale lors du 236^e congrès du Electrochemical Society (ECS) à Atlanta.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	iii
REMERCIEMENTS.....	vi
TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES FIGURES	xii
ACRONYMES	xv
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1. PRINCIPES FONDAMENTAUX ET THÉORIE	6
1.1. Batteries aux ions lithium	6
1.1.1. Potentiel de circuit ouvert	7
1.1.2. État de charge.....	8
1.1.3. Courbes de charge/décharge	9
1.1.4. Capacité théorique et expérimentale	10
1.1.5. Efficacité coulombique	11
1.1.6. Processus de dégradation	12
1.2. Matériaux d'électrode négative.....	14
1.2.1. Lithium métallique.....	14
1.2.2. Graphite.....	15
1.3. Matériaux d'électrode positive.....	16
1.3.1. LiCoO_2	18
1.3.2. LiFePO_4	19
1.3.3. LiMn_2O_4	19
1.3.4. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$	20
1.4. Mécanismes de dégradation du $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$	21
1.5. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ monocristallin.....	26
1.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	28
1.6.1. Représentation graphique.....	31
1.6.2. Modèles de circuits équivalents	32

1.7. Diffusion des ions lithium	36
1.7.1. Diffusion semi-infinie linéaire	36
1.7.2. Diffusion finie	37
CHAPITRE 2. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	39
2.1. Synthèse du $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ monocristallin	39
2.2. Techniques de caractérisation des poudres	40
2.2.1. Microscopie électronique à balayage à effet de champs	40
2.2.2. Diffraction des rayons X	41
2.2.3. Spectroscopie de dispersion d'énergie	41
2.2.4. Granulométrie	41
2.3. Préparation des électrodes	42
2.3.1. Électrode positive	42
2.3.2. Électrode négative	43
2.4. Assemblage des piles boutons	43
2.5. Assemblage des cellules à trois électrodes (Swagelok)	44
2.6. Mesures électrochimiques	46
2.6.1. Voltampérométrie cyclique	46
2.6.2. Cyclage	46
2.6.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	46
CHAPITRE 3. ÉTUDE D'IMPÉDANCE DE LA DIFFUSION DU Li^+ DANS	
L'OXYDE DE NICKEL MANGANÈSE COBALT (NMC)	47
Abstract	48
1. Introduction	49
2. Material and methods	50
2.1. Electrode preparation	50
2.2. Cell assembly	51
2.3. Impedance measurements	52
3. Results and discussion	53
3.1. Charge and discharge curves	53
3.2. Analysis of impedance measurements	55
3.3. Double layer capacitance and charge transfer resistance	60

3.4. Lithium diffusion coefficient	63
Conclusions.....	68
Acknowledgment	69
References.....	69
CHAPITRE 4. SYNTHÈSE DE MONOCRISTAUX DE $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ PAR CO- PRÉCIPITATION	73
4.1. Caractérisation physique du précurseur et du produit final.....	73
4.2. Caractérisation électrochimique du produit final	81
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	83
BIBLIOGRAPHIE.....	86

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Caractéristiques de matériaux typiques des batteries aux ions lithium commerciales. Pris des références (35, 36).....	18
Tableau 2. Caractéristiques électrochimiques de matériaux NMC typiques. Pris des références (36, 39).	20
Tableau 3. Éléments électriques élémentaires et leur impédance.....	32

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Comparaison des technologies de batteries rechargeables en fonction des densités d'énergie spécifique et volumétrique. Prise de la référence (4).....	1
Figure 2. Évolution estimée de la part de marché des véhicules hybrides et électriques (vert) par rapport à celle des véhicules à combustibles (jaune). Prise de la référence (5).....	2
Figure 3. Production de matériaux actifs de cathode en a) 2018 et b) prévision pour 2030. Adaptée de la référence (14).....	3
Figure 4. Représentation du processus de décharge d'une batterie aux ions lithium	7
Figure 5. Exemple de courbes de charge/décharge d'une batterie typique de LiFePO_4 vs Li métallique. Prise et adaptée de la référence (30).	10
Figure 6. Mécanismes de dégradation d'une LIB. Traduite et adaptée de la référence (32).	12
Figure 7. Causes et effets des mécanismes de dégradation. Prise de la référence (32). ...	14
Figure 8. Structure cristalline du a) LiFePO_4 , b) LiCoO_2 , c) $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ et d) LiMn_2O_4 . Les sphères vertes représentent les ions Li^+ . Prise et adaptée des références (35, 37).....	18
Figure 9. Relation entre la capacité de décharge, la stabilité thermique et la rétention de capacité du $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8$ et $0,85$). Prise de la référence (36).....	21
Figure 10. Profil typique de la capacité différentielle vs le potentiel de matériaux NMC riches en nickel. Prise et adaptée de la référence (41).	22
Figure 11. Images MEB transversales d'une électrode de $\text{LiNi}_{0,901}\text{Mn}_{0,048}\text{Co}_{0,051}\text{O}_2$ a) avant et b) après entreposage de 15 jours, et c) agrandissement de l'image. Prise et adaptée de la référence (40).	26
Figure 12. Images MEB de Aa) NMC532 monocristallin (SC-532) avec une taille de particule de $\sim 3 \mu\text{m}$ et de Bb) NMC532 polycristallin (UC-532). Prise de la référence (20).....	27
Figure 13. Formes d'onde d'un AC pour un potentiel appliqué et un courant résultant. .	30

Figure 14. Exemple de (a) diagramme de Nyquist et de (b) Bode dans le cas d'une seule constante de temps, soit $R(RC)$	32
Figure 15. Impédance en (a) série et en (b) parallèle.....	33
Figure 16. Modèle de circuit équivalent d'une électrode non bloquante (a) en présence de transfert de charge et (b) en présence de transfert de charge et de masse.	34
Figure 17. Diagramme de Nyquist d'une électrode non bloquante en présence de transfert de masse et de charge.....	35
Figure 18. Circuit équivalent décrivant l'interface électrode/électrolyte en présence de transfert de charge et de masse avec une couche de passivation dans le cas d'une électrode non bloquante (où R_p est la résistance de transfert de charge de la couche de passivation et CPE_1 et CPE_2 sont des éléments à phase constante de la double couche électrochimique à leur interface respective).	35
Figure 19. Schéma du réacteur à agitation constante utilisé pour la synthèse du précurseur $Ni_xMn_yCo_z(OH)_2$	40
Figure 20. Représentation schématique des composantes d'une pile bouton.	44
Figure 21. Image MEB de la coupe transversale de l'embout non dégainé du fil d'or avant lithiation. Prise de la référence (63).	44
Figure 22. Schéma d'une cellule à trois électrodes de type Swagelok. Prise et traduite de la référence (63).	45
Figure 23. Images MEB du a) précurseur $Ni_xMn_yCo_z(OH)_2$ synthétisé en laboratoire et b) du précurseur $Ni_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}(OH)_2$ synthétisé par Dahn <i>et al.</i> à fin de comparaison (prise et adaptée de la référence (21)).	74
Figure 24. Dépendance de la densité apparente de différents hydroxydes de métaux de transition selon le pH durant une réaction de co-précipitation de 5 h. Prise de la référence (19).	75
Figure 25. Analyse DRX en poudre du précurseur $Ni_xMn_yCo_z(OH)_2$ synthétisé par co-précipitation et pics de diffractogrammes de référence.	76
Figure 26. Images MEB du a) produit final $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ synthétisé en laboratoire et b) du produit final $LiNi_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}O_2$ synthétisé par Dahn <i>et al.</i> à fin de comparaison (prise et adaptée de la référence (21)).	77

Figure 27. a) Image MEB transversale de NMC532 monocristallin avec encadré blanc qui indique la région où la cartographie EBSD a été effectuée, b) la carte EBSD de contraste de bande et c) la carte d'orientation EBSD. Prise de la référence (20).	79
Figure 28. Analyse DRX en poudre du produit final $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ synthétisé après calcination et tamisage et pics de diffractogrammes de référence.....	80
Figure 29. Cycle de charge/décharge à vitesse C/10 d'une pile bouton de NMC synthétisé/Li entre 3,0 et 4,4 V vs Li/Li^+	82
Figure 30. Voltampérométrie cyclique à faible vitesse ($0,033 \text{ mV s}^{-1}$, soit C/10) d'une pile bouton de NMC synthétisé/Li entre 3,0 et 4,4 V vs Li/Li^+	82

ACRONYMES

AC	Courant alternatif (de l'anglais, <i>alternating current</i>)
BET	Théorie Brunauer-Emmett-Teller
CEI	Interface d'électrolyte cathodique (de l'anglais, <i>cathode electrolyte interface</i>)
CPE	Élément à phase constante (de l'anglais, <i>constant phase element</i>)
DC	Courant continu (de l'anglais, <i>direct current</i>)
DMC	Carbonate de diméthyle
DRX	Diffractions des rayons X
EBSD	Diffraction d'électrons rétrodiffusés (de l'anglais <i>electron backscatter diffraction</i>)
EC	Carbonate d'éthylène
EDS	Spectroscopie de dispersion d'énergie
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique (de l'anglais, <i>electrochemical impedance spectroscopy</i>)
EMC	Carbonate d'éthyle méthyle
ÉN	Électrode négative
ÉP	Électrode positive
ICP-MS	Spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif (de l'anglais, <i>inductively coupled plasma mass spectroscopy</i>)
ICP-AES	Spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (de l'anglais, <i>inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i>)
INAA	Analyse par activation neutronique instrumentale (de l'anglais <i>instrumented neutron activation analysis</i>)
LCO	Oxyde de cobalt lithié (LiCoO_2)
LFP	Phosphate de fer lithié (LiFePO_4)
LIB	Batterie aux ions lithium (de l'anglais, <i>lithium ion battery</i>)
LMO	Oxyde de manganèse lithié (LiMn_2O_4)
MEB-FEG	Microscopie électronique à balayage à effet de champs
MET	Microscopie électronique à transmission
NCA	Oxyde de nickel-cobalt-aluminium lithié ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, où $x + y + z = 1$)
NDP	Profilage en profondeur de neutrons (de l'anglais, <i>neutron depth profiling</i>)

NMC Oxyde de nickel-manganèse-cobalt lithié ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, où $x + y + z = 1$)

NMP N-méthyle pyrrolidinone

OEMS Spectrométrie de masse électrochimique en ligne (de l'anglais, *online electrochemical mass spectrometry*)

OER Réaction de dégagement d'oxygène (de l'anglais, *oxygen evolution reaction*)

OCP Potentiel à circuit ouvert (de l'anglais, *open circuit potential*)

PVDF Fluorure de polyvinylidène

RLC Composés résiduels de lithium (de l'anglais, *residual lithium compounds*)

SEI Interface d'électrolyte solide (de l'anglais, *solid electrolyte interface*)

SOC État de charge (de l'anglais, *state of charge*)

XRF Spectroscopie de fluorescence X (de l'anglais, *X-ray fluorescence*)

INTRODUCTION

Les batteries rechargeables sont utilisées dans plusieurs sphères de notre société depuis plus d'un centenaire. D'abord utilisées pour des systèmes de faible portabilité comme les batteries de véhicules à combustibles, elles ont rapidement forgé leur place dans les domaines de l'électronique, du médical et de l'électromobilité. La batterie au plomb, développée en 1881, a été la première à permettre une réutilisation de l'énergie par plusieurs cycles de charge/décharge. Cependant, sa faible densité énergétique ne permettait pas son utilisation dans des systèmes électroniques portables. Ainsi, des systèmes à haute densité énergétique ont été développés dans les années 1960-1990, telles les batteries aux nickel-cadmium (Ni-Cd) et nickel-hydrure métallique (Ni-MH), ce qui a permis l'utilisation de batteries rechargeables dans des systèmes à haute puissance, capacité et portabilité comme les appareils électroniques grand public (caméra, téléphone cellulaire, ordinateur portable, etc.) (1). C'est en 1991 que le domaine d'application des batteries rechargeables s'est considérablement agrandi, soit après la commercialisation de la première batterie aux ions lithium (LIB, de l'anglais *lithium-ion battery*) par la compagnie Sony (2, 3). Le nouveau principe de fonctionnement par intercalation des ions lithium aux électrodes a permis aux LIBs d'avoir une meilleure densité énergétique, une capacité de charge rapide et une longue durée de vie. Ainsi, ces batteries ont été en première ligne pour l'innovation du marché des électroniques portables en début des années 2000, celles-ci permettant d'obtenir des appareils de plus en plus minces et de faibles poids (voir Figure 1) (4).

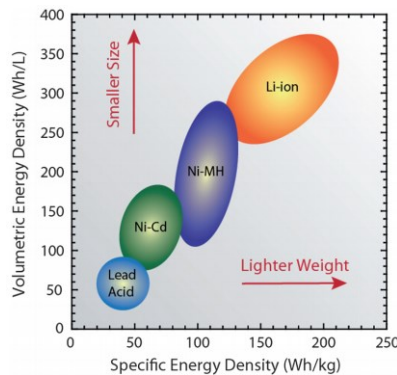


Figure 1. Comparaison des technologies de batteries rechargeables en fonction des densités d'énergie spécifique et volumétrique. Prise de la référence (4).

L'optimisation des batteries aux ions lithium depuis leur commercialisation a également permis leur utilisation dans le marché des véhicules hybrides et électriques. De plus, une étude effectuée en 2018 par *the Boston Consulting Group* évalue que la part de marché des véhicules hybrides et électriques sera environ égale à celle des véhicules à combustibles d'ici dix ans, ce qui représente une augmentation de presque dix fois leur part de marché actuel (voir Figure 2) (5). Ainsi, une demande croissante en batteries rechargeables de très haute densité énergétique soulève la problématique du besoin de développer de nouvelles stratégies afin d'augmenter les capacités des batteries.

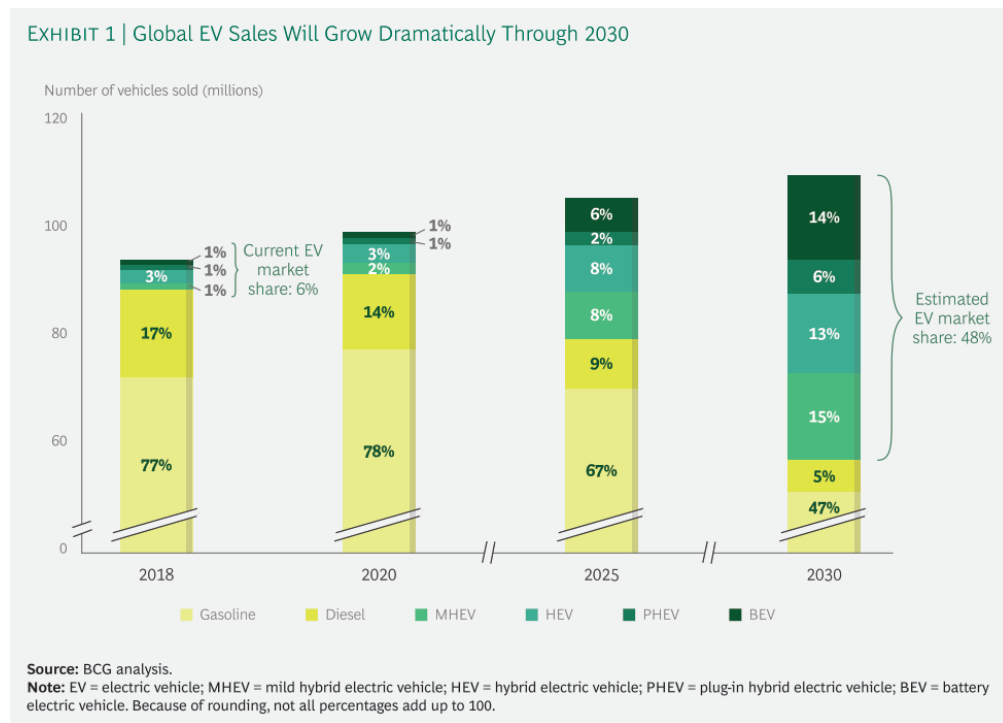


Figure 2. Évolution estimée de la part de marché des véhicules hybrides et électriques (vert) par rapport à celle des véhicules à combustibles (jaune). Prise de la référence (5).

Une des principales méthodes afin d'optimiser les performances des LIBs est de développer des matériaux cathodiques plus énergétiques, puissants et stables. Originellement, le premier matériau cathodique de ces batteries était de l'oxyde de cobalt lithié (LiCoO_2 , abrégé LCO). Développé en 1980 par Pr John B. Goodenough, ce matériau est de haute énergie spécifique ($150\text{-}200 \text{ Wh kg}^{-1}$), mais a une puissance spécifique limitée (1C) et une durée de vie modérée (500-1000 cycles) (6). Dans les mêmes années, soit en

1983, ce même groupe de recherche découvre une nouvelle forme de MnO_2 avec une structure spinelle, ce qui résulte en la création de l'oxyde de manganèse lithié (LiMn_2O_4 , abrégé LMO) (7, 8). Ce matériau de haute puissance (continue 10C et impulsion 30C) a cependant une énergie spécifique et une durée de vie modérée (100-135 Wh kg^{-1} et 500-1000 cycles). Presque deux décennies plus tard, en 1997, le groupe du Pr Goodenough développe un nouveau matériau cathodique à base de phosphate de fer lithié (LiFePO_4 , abrégé LFP) (9). En comparaison, le LFP a une très haute puissance (25C), une bonne durée de vie (1000-2000 cycles), mais une énergie spécifique modérée (90-120 Wh kg^{-1}) (10, 11).

En 1999 par Liu *et al.* (12) puis en 2000 par Yoshio *et al.* (13), les premières publications sur le développement de matériaux ternaires de métaux de transition, soit les oxydes de nickel-manganèse-cobalt lithié ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $x + y + z = 1$, abrégé NMC) font leur apparition. La combinaison de ces métaux de transition permet d'obtenir un matériau stable de haute puissance (10C), de haute énergie spécifique (140 Wh kg^{-1}) et de bonne durée de vie (1000-2000 cycles) (10, 11). Bien que ce matériau soit présentement en développement continu afin d'optimiser davantage sa performance, celui-ci est le matériau de cathode le plus utilisé dans les batteries aux ions lithium. De plus, selon une étude de marché de la firme de consultation *Avicenne Energy*, la part de production du NMC devrait doubler d'ici 2030 (14).

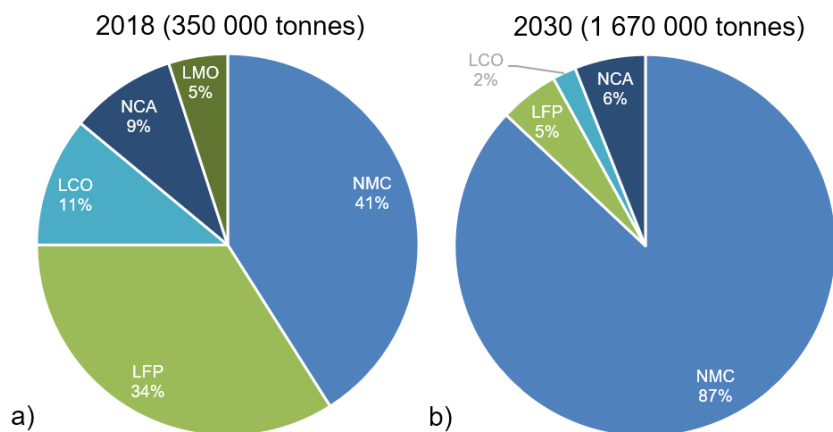


Figure 3. Production de matériaux actifs de cathode en a) 2018 et b) prévision pour 2030. Adaptée de la référence (14).

La tendance actuelle au sein de la communauté des LIBs est l'augmentation de la capacité des matériaux actifs afin de satisfaire le besoin grandissant de densité énergétique élevée. Ainsi, plusieurs variantes du NMC ont été développées depuis le début des années 2000. Parmi celles-ci, l'augmentation de la teneur en nickel a été une approche très développée afin d'augmenter la capacité de ce matériau (15–17). En effet, les matériaux dits riches en nickel tels le $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}$ (NMC532), le $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}$ (NMC622) et le $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}$ (NMC811) ont un plus haut potentiel de travail, un plus faible coût de production et une meilleure capacité théorique par rapport au $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}$ (NMC111). Cependant, une teneur élevée en nickel pose un certain nombre de problèmes de dégradation qui entravent leurs applications (18). Il est donc impératif de développer des méthodes diagnostiques permettant d'analyser l'évolution de cette dégradation durant l'utilisation d'une batterie.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est beaucoup utilisée dans le domaine des batteries aux ions lithium puisqu'elle a l'avantage unique de pouvoir séparer et caractériser en une seule mesure les différentes étapes impliquées dans un processus électrochimique complexe. Elle est utilisée pour l'étude de l'évolution des propriétés de transfert de charge (résistances de l'électrolyte, de contact et de transfert de charge et capacités de contact et de double couche) et de masse (coefficient de diffusion à l'état solide des ions lithium) d'un système électrochimique. L'analyse de ces paramètres permet d'évaluer l'importance des mécanismes de dégradation survenant dans une LIB compte tenu des conditions externes appliquées (potentiels limites, température, vitesse de charge/décharge, etc.).

L'objectif du présent travail est donc de développer une méthodologie permettant l'analyse des résistances, capacitances et du coefficient de diffusion à l'état solide des ions lithium d'une cathode de NMC selon le potentiel à circuit ouvert de la LIB. La spectroscopie d'impédance électrochimique à basse fréquence a été utilisée afin d'estimer ce dernier paramètre puisqu'il s'effectue à faible vitesse. La zone des basses fréquences de cette analyse est rarement exploitée pour la caractérisation de matériaux actifs. Cependant, la détermination du coefficient de diffusion des ions lithium permet d'observer s'il y a ralentissement du processus de diffusion dans les particules sphériques de NMC, ce qui indique la présence de phénomènes de dégradation altérant le chemin de diffusion dans la

particule. La méthode diagnostique proposée dans ce mémoire sera donc présentée comme un outil puissant permettant d'évaluer la dégradation de matériaux cathodiques.

D'autre part, dès 2017, Dahn *et al.* démontrent que le NMC monocristallin a une performance et une durée de vie supérieures au polycristallin grâce à sa dégradation minimale. Le développement de ce nouveau matériau fait partie intégrante des efforts des milieux industriels et universitaires pour fabriquer des matériaux NMC améliorés. Ainsi, en deuxième court volet de ce travail, une synthèse de NMC monocristallin est proposée, suivant les récents travaux de ce même groupe de recherche (19–22). L'exploration de cette avenue de synthèse par co-précipitation est présentée comme une ébauche de méthodologie complète et optimisée de matériau NMC monocristallin. L'obtention d'un produit final optimisé permettrait l'application de la méthode diagnostique précédemment développée à ce matériau et sa comparaison avec son analogue polycristallin.

À terme, les connaissances acquises et le développement d'une méthode diagnostique *in situ* permettant le suivi du coefficient de diffusion à l'état solide des ions lithium tels que décrits dans ce mémoire fourniront à la communauté scientifique des outils pour analyser l'évolution de la dégradation de matériaux cathodiques d'intérêts. De plus, ce projet procurera des connaissances fondamentales sur l'évolution des paramètres de transfert de charge et de masse des matériaux d'oxyde de nickel-manganèse-cobalt lithié, de même que de l'information détaillée sur la modélisation de spectres d'impédance électrochimique à basse fréquence pour des matériaux sphériques.

CHAPITRE 1. PRINCIPES FONDAMENTAUX ET THÉORIE

Ce chapitre donne un aperçu des principes fondamentaux et de la théorie nécessaires afin d'avoir une bonne compréhension des sections subséquentes. Il commence par l'introduction de la technologie des batteries aux ions lithium, puis présente plusieurs matériaux d'électrodes positives et négatives utilisés dans ce système. Ensuite, une technique d'analyse de ces batteries est présentée et les paramètres principaux obtenus grâce à celle-ci sont approfondis. Enfin, une technique de synthèse de matériau cathodique est abordée.

1.1. Batteries aux ions lithium

Les batteries aux ions lithium (LIB, de l'anglais *lithium-ion battery*) sont un type de batterie rechargeable. Elles font partie de la famille des dispositifs de stockage d'énergie et sont grandement utilisées dans les domaines de l'électronique portable et de l'électromobilité. Cette technologie a principalement été développée par John B. Goodenough, Stanley Whittingham, Rachid Yazami et Akira Yoshino durant les années 1970-80 (23, 24), puis a été commercialisée en 1991 par la compagnie d'électronique Sony.

La Figure 4 montre le principe de base d'une batterie rechargeable aux ions lithium. Un électrolyte contenant un sel conducteur de lithium dissocié dans un mélange de carbonates est situé entre deux électrodes. Un séparateur, c'est-à-dire une membrane poreuse qui isole électriquement les deux électrodes l'une de l'autre, est aussi placé à cette position. Des ions lithium migrent en va-et-vient entre les électrodes d'une LIB durant les processus de charge et de décharge. Durant la décharge, les ions lithium sont désintercalés de l'électrode négative typiquement formée de graphite connecté à un collecteur de courant de cuivre, et des électrons sont conséquemment relâchés. Il y a donc oxydation à l'électrode de graphite durant la décharge. Ensuite, les ions de lithium migrent de l'électrode négative au travers l'électrolyte et le séparateur vers l'électrode positive où ils se réintercalent. Cette électrode est normalement composée de matériaux actifs comme des mélanges d'oxydes lithiés ($\text{Li}_{(1-x)}\text{M}_y\text{O}_z$) connectés à un collecteur de courant d'aluminium. Au même moment, les électrons migrent de l'électrode négative via un collecteur de courant de cuivre et une

connexion électrique externe. Il y a donc réduction à l'électrode de $\text{Li}_{(1-x)}\text{M}_y\text{O}_z$ durant la décharge. À l'inverse, durant la charge, le processus est inversé : les ions lithium migrent plutôt vers l'électrode de graphite (25).

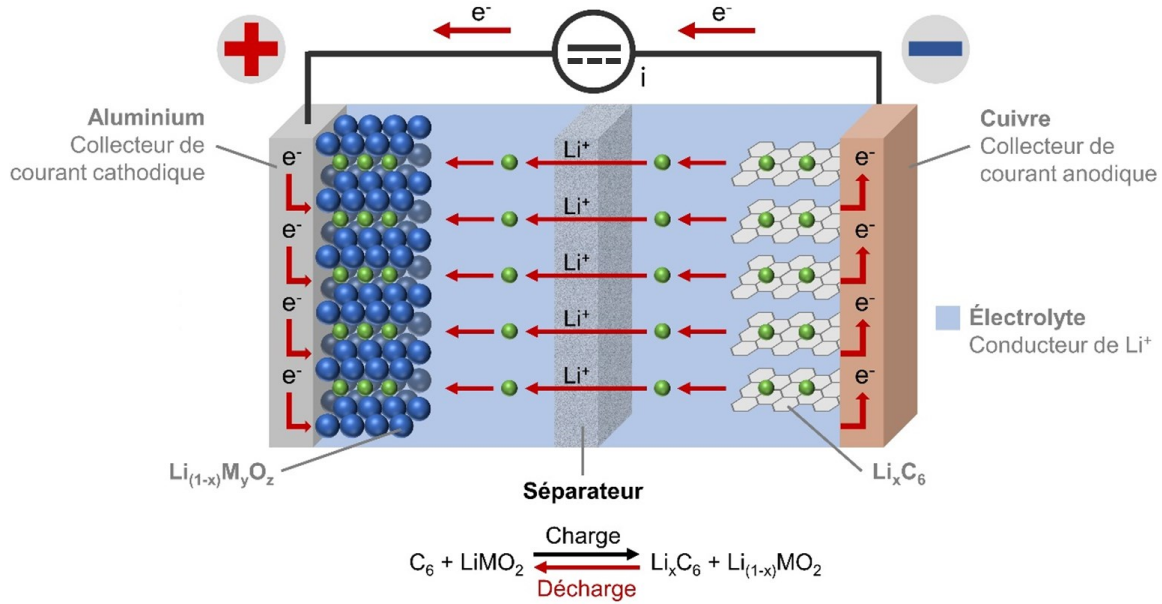


Figure 4. Représentation du processus de décharge d'une batterie aux ions lithium

1.1.1. Potentiel de circuit ouvert

Le potentiel de circuit ouvert (OCP, de l'anglais *open circuit potential*) représente le potentiel de la cellule à l'équilibre, soit en absence d'application d'un courant. L'OCP théorique et la variation de l'énergie de Gibbs (ΔG) d'un couple électrochimique considéré dépendent des matériaux d'électrodes utilisés. Ces variables sont liées entre elles par l'équation [1.1] représentant l'OCP théorique.

$$OCP = \frac{-\Delta G}{nF} \quad [1.1]$$

Avec n le nombre d'électron échangé et F la constante de Faraday. Ainsi, durant la décharge, les électrons migrent de l'électrode négative vers l'électrode positive à travers un circuit externe et conséquemment l'OCP de la cellule diminue.

Cependant, le potentiel d'une batterie apparait toujours inférieur à l'OCP théorique, car toute l'énergie contenue dans les matériaux d'électrodes n'est pas convertie en énergie électrique. Ces pertes d'énergie sont dues à des phénomènes de polarisation tels que celles de l'activation de la réaction électrochimique à la surface de l'électrode, de la concentration, c'est-à-dire le gradient de concentration qui provoque le transfert de masse entre les électrodes, et la polarisation ohmique, soit l'énergie dépensée sous forme de chaleur due à toutes les résistances internes de la cellule. La polarisation ohmique est le processus qui contribue le plus à la perte d'énergie. Le potentiel réel de la cellule est alors donné par l'équation [1.2].

$$E = E_0 - [(\eta_{ct})_a + (\eta_c)_a] - [(\eta_{ct})_c + (\eta_c)_c] - iR_i \quad [1.2]$$

Avec E_0 la force électromotrice ou l'OCP de la cellule; $(\eta_{ct})_a$ et $(\eta_{ct})_c$ la polarisation d'activation respectivement à l'électrode négative (ÉN) et à l'électrode positive (ÉP); $(\eta_c)_a$ et $(\eta_c)_c$ la polarisation de concentration respectivement à l'ÉN et à l'ÉP; i le courant de la décharge de la cellule et R_i la résistance interne de la cellule (26, 27).

D'autre part, l'OCP est une des méthodes d'estimation de l'état de charge (SOC, de l'anglais *state-of-charge*) d'une batterie aux ions lithium. Par conséquent, une modélisation précise de l'OCP est de grande importance pour la gestion des LIBs (28).

1.1.2. État de charge

L'état de charge (SOC, de l'anglais *state of charge*) indique la capacité disponible d'une batterie en fonction de sa capacité nominale. Ainsi, la valeur de SOC varie entre 0% et 100%. Si la valeur de SOC est de 100%, alors la batterie est complètement chargée, et à 0% celle-ci est complètement déchargée (29, 30). L'état de charge s'exprime par l'équation [1.3] suivante :

$$SOC(t) = \frac{Q(t)}{Q_n} \times 100\% \quad [1.3]$$

Où $Q(t)$ est la capacité disponible à un temps t et Q_n est la capacité nominale.

L'état de charge d'une batterie peut être calculé de différentes méthodes; les plus fréquentes sont par le potentiel et par le calcul du nombre de coulombs. Cette première convertit une lecture du potentiel d'une batterie en SOC en utilisant une courbe de décharge connue (potentiel vs SOC). Cependant, celle-ci comporte certains désavantages comme l'inexactitude de la mesure à la suite des processus de vieillissement survenant dans les LIBs. Actuellement, la méthode utilisée pour les appareils électroniques portables et les équipements médicaux est celle du compte des coulombs. Il s'agit aussi de la méthode utilisée dans ce mémoire. Elle consiste simplement à estimer $Q(t)$ en intégrant le courant entrant ou quittant la batterie dans le temps, soit $\tau \in [t_0, t]$, qui s'exprime par l'équation [1.4] suivante :

$$\text{SOC}(t) = \text{SOC}(t_0) - \int_{t_0}^t \frac{i(\tau)}{Q_n} d\tau \quad [1.4]$$

Où i est le courant, et dans le cas où l'efficacité des opérations de charge et de décharge est idéale ($n = 1$). La méthode de calcul du nombre de coulombs est avantageuse puisqu'elle est facile à mettre en œuvre. En revanche, celle-ci contient également certains désavantages causés par la forte influence de la température sur la capacité de la batterie. Afin d'avoir une bonne mesure de l'état de charge d'une batterie par la méthode de calcul du nombre de coulombs il est donc nécessaire d'être en environnement où la température est contrôlée (30).

1.1.3. Courbes de charge/décharge

Des cycles de charge et de décharge sont régulièrement utilisés afin d'étudier les performances de batteries aux ions lithium. Pour des courbes typiques de charge/décharge, le potentiel de la cellule est tracé en fonction de la capacité spécifique de celle-ci ou selon l'état de charge (voir la Figure 5). Ces courbes sont le résultat combiné des réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction aux électrodes positives et négatives. Le potentiel de la batterie varie lorsque l'énergie chimique est libérée, c'est-à-dire lors de la

décharge, et il varie en sens inverse lors de la charge. Les caractéristiques des courbes varient grandement entre différents systèmes électrochimiques, car elles dépendent strictement des mécanismes d'insertion et d'extraction du lithium par transformation de phase dans les matériaux de la batterie étudiée.

L'écart entre les plateaux de potentiels des courbes de charge/décharge qui est représenté à la Figure 5 est l'hystérésis dans le comportement cyclique de la batterie. Celle-ci est souvent liée à l'énergie de déformation mécanique causée par un changement de volume des matériaux actifs produit lors de l'insertion et l'extraction des ions lithium. D'autres facteurs tels que la cinétique de réaction lente et la résistance interne de la batterie peuvent contribuer à cette hystérésis (30).

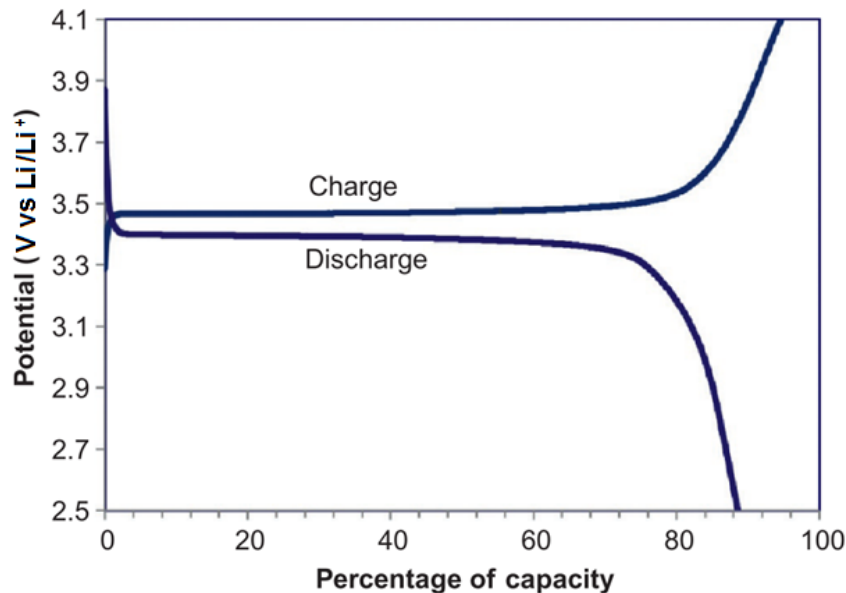


Figure 5. Exemple de courbes de charge/décharge d'une batterie typique de LiFePO_4 vs Li métallique. Prise et adaptée de la référence (30).

1.1.4. Capacité théorique et expérimentale

La quantité de matériau actif dans une batterie détermine la capacité de celle-ci, et est exprimée en tant que charge totale que la cellule peut délivrer. La capacité théorique spécifique à un matériau est calculée en utilisant la loi de Faraday (31) :

$$Q = \frac{nF}{M} \quad [1.5]$$

Où Q est la capacité théorique spécifique (Ah g⁻¹), n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique, F est la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹) et M est la masse molaire du matériau actif (g mol⁻¹).

La capacité expérimentale spécifique d'un matériau actif est cependant inférieure à celle qui est théorique. En effet, en fonction des potentiels limites fixés, une plus grande ou plus faible quantité d'ions lithium seront extraits de la structure du matériau actif. De plus, l'extraction de la totalité des ions lithium d'un matériau actif, c'est-à-dire l'atteinte de la valeur de capacité théorique, est expérimentalement impossible puisque des facteurs externes comme la plage de stabilité de l'électrolyte et la stabilité mécanique du matériau actif empêchent sa réalisation.

1.1.5. Efficacité coulombique

Toutes les batteries ont des pertes énergétiques, c'est-à-dire l'énergie qui est récupérée lors de la charge est toujours inférieure à celle qui avait été insérée à l'assemblage de la cellule. Des réactions électrochimiques parasites se produisent dans les batteries ce qui les empêche d'atteindre une efficacité de 100%. Cette efficacité coulombique décrit l'efficacité de la charge par laquelle les électrons sont transférés dans les batteries. Connaître précisément l'efficacité coulombique d'une batterie est d'intérêt particulier pour les grands systèmes de stockage d'énergie comme les véhicules électriques et les satellites. Celle-ci correspond au rapport entre la capacité extraite de la batterie pendant la décharge et celle utilisée pendant le processus de charge (31) :

$$\text{Efficacité coulombique} = \frac{Q_{\text{décharge}}}{Q_{\text{charge}}} \times 100 \quad [1.6]$$

Où $Q_{\text{décharge}}$ est la capacité extraite lors de la décharge et Q_{charge} est la capacité utilisée lors de la charge d'une batterie. Dans la plupart des cas, l'efficacité coulombique diminue lorsqu'une batterie est chargée à trop haut courant (charge ultrarapide) et/ou à des

températures extrêmes. De plus, ce rapport peut représenter la consommation irréversible en ions lithium pendant les processus de charge/décharge. Avoir une cellule à haute efficacité coulombique est primordial afin de s'assurer que le système électrochimique garde une très bonne réversibilité des processus d'intercalation et de désintercalation des ions lithium.

1.1.6. Processus de dégradation

Les batteries aux ions lithium dégradent en raison de leur utilisation et de leur exposition aux conditions environnementales. Cette dégradation affecte l'aptitude de la batterie à stocker de l'énergie, à répondre aux demandes de puissance et, ultimement, conduit à leur fin de vie. La dégradation des LIBs est un résultat d'interactions complexes entre plusieurs mécanismes chimiques et physiques. Ceux-ci affectent les différentes composantes de la batterie, c'est-à-dire les électrodes, l'électrolyte, le séparateur, et les collecteurs de courant. La Figure 6 illustre certains des mécanismes de dégradation les plus couramment étudiés dans les LIBs.

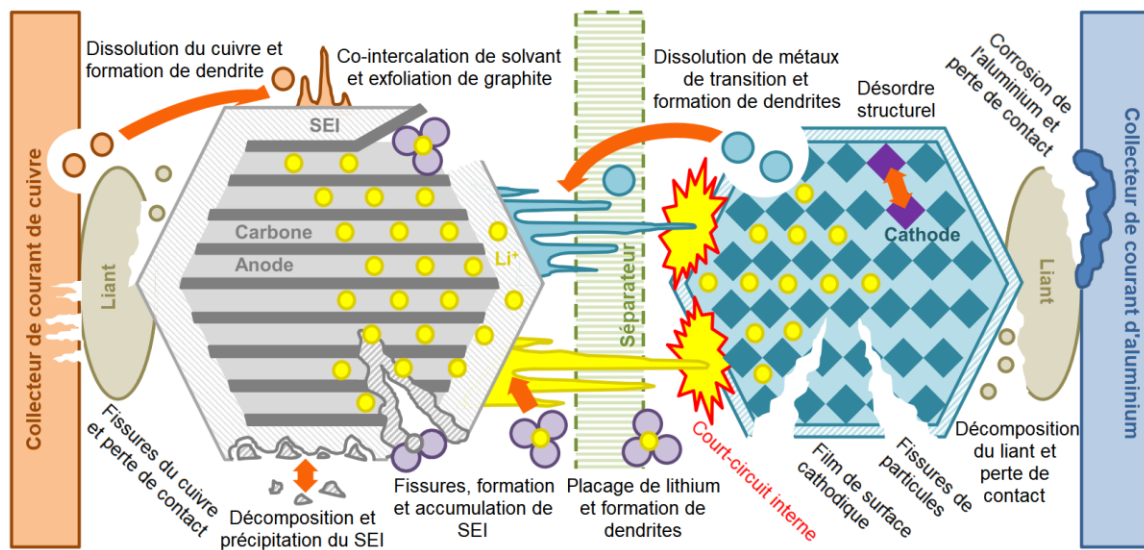


Figure 6. Mécanismes de dégradation d'une LIB. Traduite et adaptée de la référence (32).

Ces mécanismes de dégradation ont pour effet de diminuer la capacité spécifique d'une batterie et/ou sa puissance (taux auquel l'énergie est transmise). Il existe trois modes de

dégradation principaux, soit la perte d'inventaire de lithium, la perte de matériaux actifs de la cathode et la perte de matériaux actifs de l'anode.

(a) Perte d'inventaire de lithium

Les ions lithium sont consommés par des réactions parasites telles que la formation de films à la surface des électrodes comme l'interface d'électrolyte solide (SEI) et cathodique (CEI), des réactions de décomposition, le placage de lithium, la formation de dendrites, etc. La perte de lithium par ces réactions provoque la non-disponibilité de ce lithium afin d'effectuer le cyclage entre l'ÉP et l'ÉN, ce qui conduit à une perte de capacité. La croissance des films à la surface des électrodes provoque également la perte de capacité. Il est également possible de perdre du lithium s'il est piégé à l'intérieur de particules électriquement isolées du matériau actif.

(b) Perte de matériau actif à l'ÉN

Une partie de la masse active de l'ÉN n'est plus disponible pour l'insertion d'ions lithium en raison de la fissuration des particules ainsi que de la perte de contact électrique. Le blocage des sites actifs par des couches de surface résistives peut également en être une cause. Ces processus peuvent entraîner une diminution de la capacité et de la puissance de la batterie.

(c) Perte de matériau actif à l'ÉP

Une partie de la masse active de l'ÉP n'est plus disponible pour l'insertion d'ions lithium en raison de désordre structurel, de fissuration des particules et/ou de la perte de contact électrique. Ces processus peuvent également entraîner une diminution de la capacité et de la puissance de la batterie (32).

Plusieurs causes peuvent provoquer ces mécanismes de dégradation de LIBs. Ceux-ci sont le temps, la température, le potentiel et le courant de la cellule, la stœchiométrie entre les électrodes et/ou un stress mécanique. La Figure 7 représente une liste plus exhaustive des mécanismes de dégradation, de leurs causes, leurs effets et leur lien à un mode de dégradation.

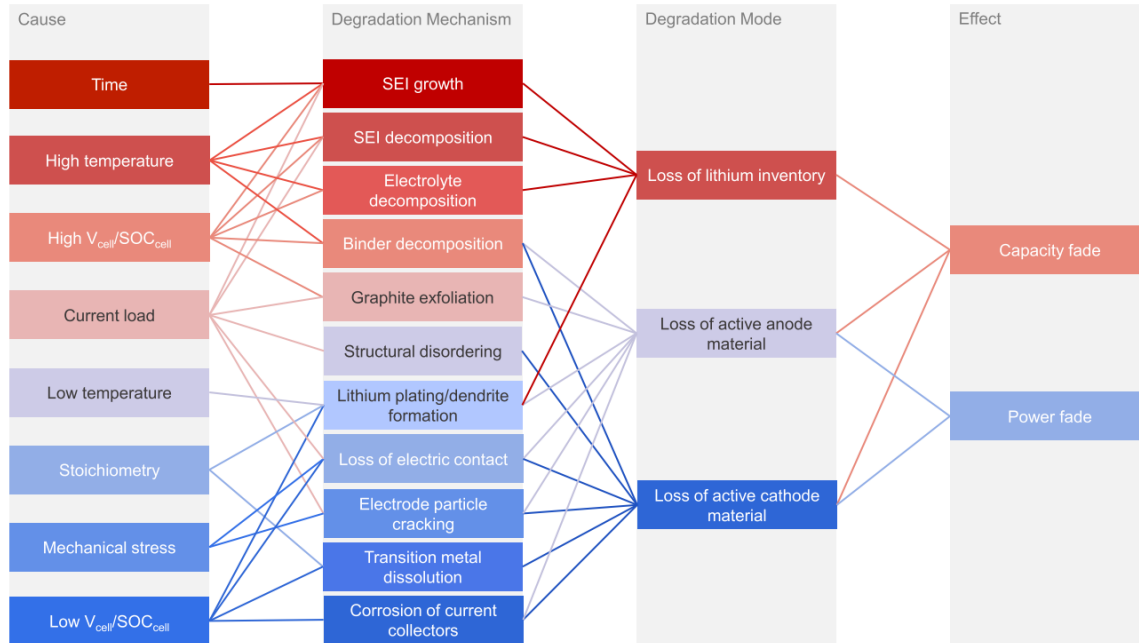


Figure 7. Causes et effets des mécanismes de dégradation. Prise de la référence (32).

1.2. Matériaux d'électrode négative

Dans la technologie des batteries au lithium et aux ions, les matériaux d'électrode négative généralement utilisés sont le lithium métallique, les matériaux à base de carbone graphitique et amorphe, les nitrures, les matériaux à base de silicium et les matériaux à base d'étain. Dans le cadre de ce mémoire, des anodes à base de lithium métallique et de carbone ont été utilisées.

1.2.1. Lithium métallique

Initialement, les batteries au lithium avaient une feuille de lithium métallique comme anode (électrode négative). Le lithium pur a une capacité spécifique très élevée ($3\,860\text{ mAh g}^{-1}$) et un potentiel très négatif ($-3,05\text{ V vs ESH}$), ce qui entraîne un potentiel de cellule très élevée. Cependant, l'efficacité coulombique de ces batteries diminue grandement à mesure que les cycles de charge/décharge effectuent respectivement la déposition/dissolution de ce lithium. Cela signifie que deux à trois fois la quantité normale de lithium doit être utilisée. De plus, le lithium peut être déposé sous forme de mousse et de dendrites lors de la charge. Ce dernier peut croître à travers le séparateur. Ces dendrites peuvent provoquer

des courts-circuits locaux, ce qui peut entraîner l'autodécharge complète de la cellule ou, dans le pire des cas, entraîner une réaction en chaîne thermique interne, un incendie ou une explosion (33).

Ainsi, pour produire des cellules sécuritaires avec une bonne efficacité coulombique, le lithium métallique est remplacé par un matériau d'intercalation du lithium. Généralement, le processus d'intercalation est réversible et sans perte, et le placage de lithium ne se produit pas ou peu (33). La nomenclature d'une batterie avec un matériau d'intercalation des ions lithium change et devient batterie aux ions lithium (LIB), par rapport à une batterie au lithium où l'anode est une feuille de lithium métallique.

Le lithium métallique est toutefois utile lors d'études en laboratoire. En effet, il est généralement utilisé comme électrode de référence et/ou comme contre-électrode. Dans ces analyses, cette électrode constitue une réserve « infinie » de lithium et par conséquent il n'y a aucune limitation à la capacité de la cellule (27).

1.2.2. Graphite

De nos jours, les électrodes négatives à base de carbone sont celles offrant le meilleur compromis entre capacité spécifique et sécurité, et c'est pourquoi elles sont utilisées dans la grande majorité des LIBs commerciales.

Le graphite est l'un des allotropes de carbone les plus connus. Il est constitué de couches de graphène empilées parallèlement. Le graphite a une capacité théorique de 372 mAh g^{-1} à un potentiel de travail de $\sim 0,25 \text{ V vs Li/Li}^+$ pour la formation d'un composé d'intercalation de graphite LiC_6 , et $\sim 360 \text{ mAh g}^{-1}$ sont facilement accessibles dans des batteries pratiques.

L'intercalation des ions Li^+ dans les feuillets de graphite se produit à des potentiels inférieurs à ceux où les solvants organiques composant l'électrolyte se réduisent électrochimiquement. Ainsi, les électrolytes organiques sont thermodynamiquement instables avec une anode en graphite. Par conséquent, l'électrolyte d'une LIB doit d'abord être réduit avant que les ions Li^+ puissent être intercalés dans le graphite. Le

fonctionnement de l'anode en graphite ne peut être activé que lorsque les produits de réduction de l'électrolyte sont accumulés de manière stable sur la surface du graphite pour former un film dense et protecteur. Ce film est appelé l'interface d'électrolyte solide (SEI, de l'anglais *solid electrolyte interface*). La formation de la SEI est une étape essentielle pour la fabrication d'une LIB puisqu'elle affecte sa performance, sa durée de vie et sa sécurité. De plus, la formation de la SEI lors du premier cycle provoque une perte de capacité de la batterie. Environ 10 à 20 % de capacité irréversible est causée par cette formation.

Le faible potentiel du graphite est favorable à l'augmentation du potentiel de fonctionnement de la batterie, cependant cela provoque aussi d'autres problèmes. En effet, le potentiel d'intercalation des ions Li^+ est si faible ($< 0,25 \text{ V vs Li/Li}^+$) que le lithium métallique peut être facilement plaqué sur la surface du graphite pendant la charge des LIBs, en particulier à haut courant et/ou à basse température. Le lithium plaqué réagit non seulement avec les espèces carbonatées de l'électrolyte ce qui dégrade les performances de la batterie, mais forme également des dendrites, créant potentiellement un danger pour la sécurité. Toutefois, l'apparition de ces dendrites est minime par rapport à ce qui est observé en utilisant du lithium métallique à l'anode (34).

1.3. Matériaux d'électrode positive

Des matériaux d'intercalation sont utilisés comme matériaux d'électrode positive pour les batteries aux ions lithium. Les principales exigences pour qu'un matériau soit utilisé avec succès comme cathode dans une batterie aux ions lithium rechargeable sont les suivantes (11) :

- 1) Le matériau contient un ion facilement réductible/oxydable, par exemple un métal de transition.
- 2) Le matériau réagit avec le lithium de manière réversible.
 - a. Cela dicte une réaction de type d'intercalation dans laquelle la structure de l'hôte ne change essentiellement pas lorsque du lithium y est ajouté.
- 3) Le matériau réagit avec le lithium avec une haute énergie libre de réaction (ΔG).
 - a. Grande capacité, de préférence au moins un lithium par métal de transition.

- b. Haut potentiel, de préférence autour de 4 V *vs* Li/Li⁺ (quoique limitée par la stabilité de l'électrolyte).
 - c. Cela conduit à un stockage à haute énergie.
- 4) Le matériau réagit très rapidement avec le lithium lors de son insertion et de son retrait.
 - a. Cela conduit à une densité de puissance élevée, ce qui est nécessaire pour remplacer les batteries au Ni/Cd ou pour les batteries qui peuvent être rechargées en utilisant le freinage régénératif des véhicules hybrides.
- 5) Le matériau doit être un bon conducteur électronique, de préférence un métal.
 - a. Cela permet d'ajouter ou d'éliminer facilement des électrons pendant la réaction électrochimique.
 - b. Cela permet une réaction à tous les points de contact entre le matériau actif de la cathode et l'électrolyte plutôt que seulement aux points de contact ternaires entre le matériau actif de la cathode, l'électrolyte et le conducteur électronique (comme le noir de carbone).
 - c. Cela minimise le besoin de diluants conducteurs inactifs, ce qui enlève à la densité d'énergie globale.
- 6) Le matériau doit être stable, c'est-à-dire ne pas changer de structure ou se dégrader d'une autre manière, en surcharge et en surdécharge.
- 7) Le matériau doit être de faible coût.
- 8) Le matériau doit être respectueux de l'environnement.

Il existe trois grands groupes de matériaux actifs qui présentent des chemins de diffusion soit mono (1D), bi (2D) ou tridimensionnels. Le transport et l'intercalation du Li⁺ sont améliorés lorsque l'on passe d'une structure 1D à 3D à cause de la disponibilité croissante de chemins de diffusion. Les matériaux lamellaires tels que le LiMO₂ (M = Co, Ni, Mn, Al), se caractérisent par une diffusion de type 2D (axes b et c) tandis que les spinelles (LiMn₂O₄) et les olivines (LiMPO₄, M = Fe, Mn, Co) se distinguent respectivement par des diffusions de type 3D (axes a, b et c) et 1D (axe b) (voir Figure 8) (27, 35). Le Tableau 1 suivant compare les caractéristiques de ces matériaux.

Tableau 1. Caractéristiques de matériaux typiques des batteries aux ions lithium commerciales. Pris des références (35, 36).

Matériau	Structure	Capacité spécifique ^a (mAh g ⁻¹)	Potentiel (V vs Li/Li ⁺)
LiFePO ₄ (LFP)	Olivine	170 (160)	3,45
LiCoO ₂ (LCO)	Lamellaire	274 (140)	4,2
LiNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂ (NMC111)	Lamellaire	278 (163)	4,0
LiMn ₂ O ₄ (LMO)	Spinelle	148 (120)	4,1

^a Les valeurs entre parenthèses indiquent la capacité spécifique expérimentale du matériau.

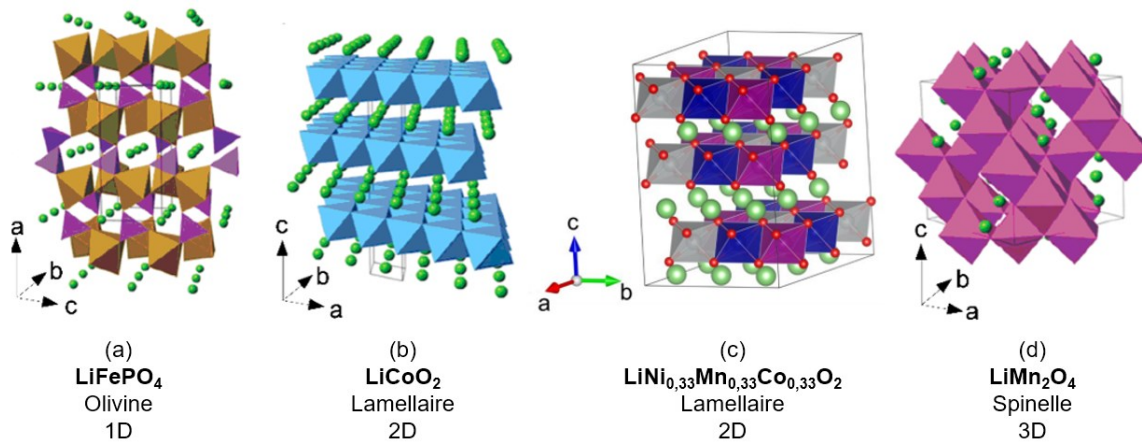


Figure 8. Structure cristalline du a) LiFePO₄, b) LiCoO₂, c) LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂ et d) LiMn₂O₄. Les sphères vertes représentent les ions Li⁺. Prise et adaptée des références (35, 37).

1.3.1. LiCoO₂

En 1991, SONY combine une cathode de LiCoO₂ avec une anode en carbone pour créer la première batterie aux ions lithium réussie (2, 38), qui domine désormais le marché des batteries au lithium. La capacité expérimentale du LiCoO₂ est relativement faible à environ 140 mAh g⁻¹, en raison de changements dans la structure du LiCoO₂. En effet, cela peut être associé à deux facteurs, soit les changements de phase qui provoquent de faibles vitesses de réaction et la mauvaise stabilité de l'électrode à faible teneur en lithium.

Bien que la cathode LiCoO_2 domine le marché des batteries rechargeables au lithium, la disponibilité du cobalt est limitée, ce qui lui confère un prix élevé. Ce prix limite son utilisation aux petites cellules, telles que celles utilisées dans les ordinateurs, les téléphones portables et les appareils photo. Une cathode alternative est nécessaire pour les applications à grande échelle, comme envisagé dans les véhicules hybrides et électriques.

1.3.2. LiFePO_4

L'accent en recherche de matériau cathodique performant a radicalement changé en 1997 avec la découverte des propriétés électrochimiques de la phase olivine, en particulier le LiFePO_4 , par Padhi *et al* (9). Il a été le premier matériau de cathode avec des éléments bon marché et abondants et également sans danger pour l'environnement qui a eu un impact majeur dans le domaine du stockage d'énergie électrochimique. Son potentiel de décharge est d'environ 3,4 V vs Li/Li^+ , et aucun affaiblissement évident de la capacité n'a été observé même après plusieurs centaines de cycles. Sa capacité spécifique expérimentale avoisine les 160 mAh g^{-1} , supérieure à celle obtenue par le LiCoO_2 , et de plus, elle est très stable lors des cycles de charge/décharge.

1.3.3. LiMn_2O_4

Le matériau cathodique LiMn_2O_4 , initialement proposé par Thackeray *et al.* (7) a une architecture en forme de spinelle tridimensionnelle. Celle-ci améliore le flux ionique sur l'électrode, ce qui se traduit par une résistance interne plus faible et un meilleur transport du courant. Sa faible résistance cellulaire interne permet une charge rapide et une décharge à courant élevé. Un autre avantage du matériau spinelle est une stabilité thermique élevée et une sécurité accrue, mais la durée de vie de ces batteries est limitée. De plus, ce matériau est en proie à l'autodécharge lorsqu'il est laissé sous pleine charge, en particulier à des températures élevées. Afin d'améliorer l'énergie spécifique, la puissance spécifique et la longévité de ce matériau, des alternatives utilisant un mélange de métaux de transition sont utilisées, donnant des matériaux lamellaires comme le $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$.

1.3.4. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$

Les batteries aux ions lithium avec cathode de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (où $x + y + z = 1$) sont les plus performantes sur le marché actuel. En effet, les matériaux NMC sont des cathodes de choix grâce à leur haute puissance, leur haute énergie spécifique et sa bonne durée de vie (1000-2000 cycles). Le secret du NMC réside dans la combinaison du nickel et du manganèse. Le nickel est connu pour sa haute énergie spécifique, mais celui-ci présente une stabilité médiocre. Au contraire, le manganèse a l'avantage de former une structure spinelle qui permet une faible résistance interne, mais offre une faible énergie spécifique (11). La combinaison des métaux se renforce donc mutuellement. La combinaison des métaux de transition de la cathode est généralement un tiers de nickel, un tiers de manganèse et un tiers de cobalt, également connu sous le nom de NMC111. Cela offre un mélange unique qui réduit également le coût des matières premières en raison de la teneur réduite en cobalt. Une autre combinaison réussie est le NMC avec 5 parties de nickel, 3 parties de cobalt et 2 parties de manganèse (NMC532). D'autres combinaisons utilisant différentes quantités de métaux de transition sont également possibles (voir Tableau 1). Les fabricants de batteries s'éloignent de plus en plus des systèmes à haute teneur en cobalt vers des cathodes à haute teneur en nickel en raison du coût élevé du cobalt. De plus, les systèmes à base de nickel ont une densité d'énergie plus élevée, un coût inférieur et une durée de vie plus longue que les cellules à base de cobalt, mais leur potentiel est légèrement inférieur. Ainsi, le NMC est la batterie de choix pour les outils électriques, les vélos électriques et autres groupes motopropulseurs électriques.

Tableau 2. Caractéristiques électrochimiques de matériaux NMC typiques. Pris des références (36, 39).

Matériau	Capacité spécifique ^a (mAh g ⁻¹)	Potentiel limite supérieur (V vs Li/Li ⁺)
$\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC111)	278 (163)	4,4 V
$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC532)	278 (175)	4,4 V
$\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (NMC622)	277 (187)	4,4 V
$\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (NMC811)	276 (206)	4,0 V

^a Les valeurs entre parenthèses indiquent la capacité spécifique expérimentale du matériau.

1.4. Mécanismes de dégradation du $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$

Actuellement, les NMC pauvres en nickel ($x \leq 0,6$) sont commercialisés avec succès, tandis que ceux avec une valeur élevée en nickel ont deux problèmes essentiels qui ralentissent leur commercialisation, c'est-à-dire 1) la dégradation des performances et 2) le risque pour la sécurité pendant toute la durée de vie de la batterie. La dégradation de la performance s'observe comme une baisse de la capacité et du potentiel de travail, et une augmentation du volume et de l'impédance de la batterie. Le risque pour la sécurité est issu de l'emballement thermique dans des conditions d'abus telles qu'une surcharge, une surchauffe et un court-circuit électrique (18).

La Figure 9 montre la relation entre la capacité de décharge, la stabilité thermique et la rétention de capacité de NMC à différents ratios de métaux de transition. Il est observé qu'avec une augmentation de la teneur en nickel, la capacité spécifique augmente tandis que la rétention de capacité et la stabilité thermique diminuent. Ainsi, les mécanismes de dégradation sont de plus grande importance pour les NMC riches en nickel.

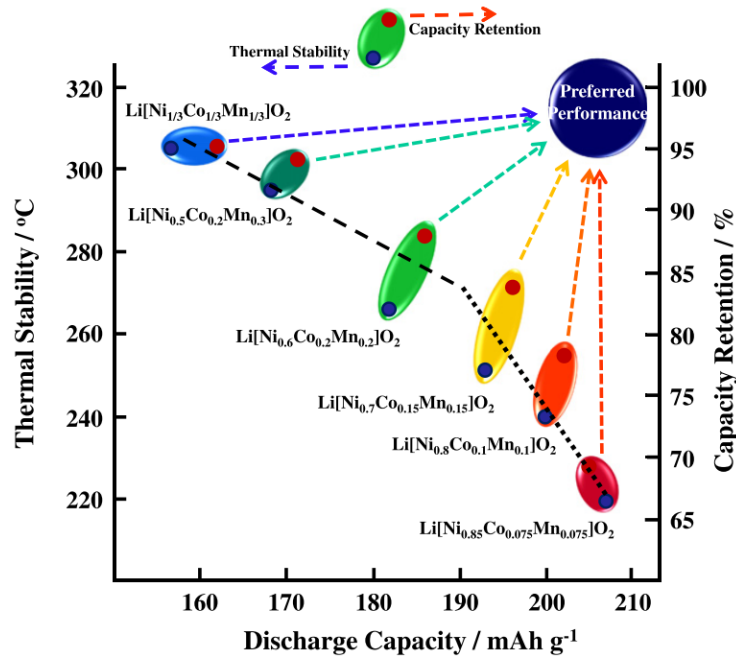


Figure 9. Relation entre la capacité de décharge, la stabilité thermique et la rétention de capacité du $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8$ et $0,85$). Prise de la référence (36).

En général, tous les matériaux de NMC ont un profil similaire de capacité différentielle par rapport au potentiel (dQ/dE vs E), comme montré à la Figure 10, sauf pour de petites différences de position (potentiel) et d'intensité des pics. En bref, le processus de charge passe par plusieurs transitions de phases, des phases hexagonales (H1) aux phases monocliniques (M), puis en hexagonales (H2 et H3), et le processus de décharge revient en sens inverse (39). Affecté par la composition chimique, c'est-à-dire les valeurs de x , y et z dans la formule moléculaire du NMC, le pic dQ/dE pour la transition de phase H1 \rightarrow M peut se diviser en deux, soit l'un pour l'oxydation du couple $Ni^{3+/4+}$ et l'autre pour l'oxydation du couple $Co^{3+/4+}$. De plus, en comparant les tracés dQ/dE vs E des NMC de différents teneurs en nickel, on peut constater que les potentiels pour les transitions de phase H1 \rightarrow M et M \rightarrow H2 sont peu modifiés. Cependant, le potentiel de la transition de phase H2 \rightarrow H3 diminue avec une augmentation du contenu en Ni. En effet, cette dernière transition s'effectue à potentiel $> 4,6$ V vs Li/Li^+ pour le NMC622, NMC523 et NMC111, et à $\sim 4,3$ V et $\sim 4,2$ V pour les NMCS avec $x = 0,8$ et $0,9$ respectivement (39, 40). Étant donné que le potentiel de charge des LIBs atteint rarement $4,6$ V, la transition de phase H2 \rightarrow H3 peut ne jamais se produire pour les NMC avec $x \leq 0,6$. En d'autres termes, la haute capacité des NMC riches en nickel et leurs problèmes de dégradation et de sécurité sont associés à leur potentiel relativement faible et à l'instabilité thermodynamique de la transition de phase H2 \rightarrow H3.

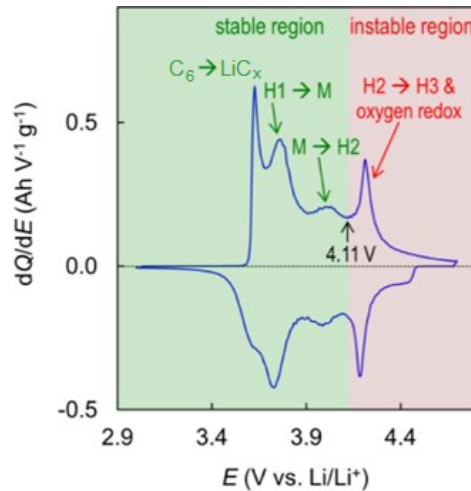


Figure 10. Profil typique de la capacité différentielle vs le potentiel de matériaux NMC riches en nickel. Prise et adaptée de la référence (41).

L'origine de la dégradation de performance du NMC inclut les mécanismes suivants (18).

(a) Présence de composés résiduels de lithium

Les composés résiduels de lithium (RLC, de l'anglais *residual lithium compounds*) sont inévitablement présents dans les matériaux de NMC, et leur quantité augmente avec la teneur en nickel. Les RLC sont initialement présents sous forme de Li_2O et se transforment progressivement en LiOH et Li_2CO_3 après stockage en réagissant avec l' H_2O et le CO_2 dans l'air (18).

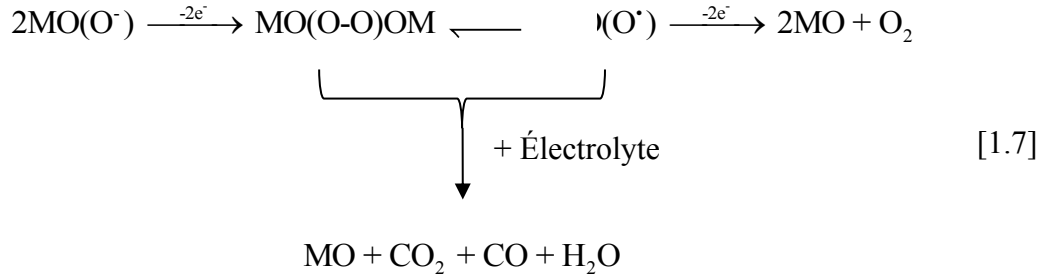
(b) Mélange cationique Ni/Li (désordre)

Le mélange cationique est un processus par lequel les ions métalliques à faible valence migrent dans la couche d'ions Li^+ et occupent la position des ions Li^+ . Ce phénomène est observé pour tous les types d'oxydes lamellaires et est présent pendant toute la durée de vie d'une batterie. Parmi les ions Ni^{2+} , Co^{2+} et Mn^{2+} , les ions Ni^{2+} ont la plus forte tendance à se mélanger avec les ions Li^+ puisque leur rayon ionique est le plus similaire (0,69 Å pour le Ni^{2+} et 0,76 Å pour le Li^+). En raison du mélange Ni/Li, la capacité et la mobilité de Li^+ sont réduites, et en conséquence la structure cristalline est transformée d'une couche lamellaire à spinelle puis en une phase de sel de roche (*rocksalt*) de type NiO (42–45).

(c) Dégagement électrochimique d'oxygène et ses réactions résultantes avec l'électrolyte

Le dégagement d'oxygène est observé vers la fin de la charge de toutes les cathodes à oxydes lamellaires. Le potentiel de début du dégagement d'oxygène diminue avec une augmentation de la teneur en nickel, par exemple celui-ci est à $\sim 4,6$ V vs Li/Li^+ pour le NCM111 et à $\sim 4,2$ V pour le NCM811 (39). La réaction de dégagement d'oxygène (OER, de l'anglais *oxygen evolution reaction*) se déclenche près du début de la transition de phase $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3$, ce qui correspond à un état de charge près de 75 à 80%. En d'autres termes, l'OER est le résultat de l'instabilité thermodynamique de la phase H_3 . De plus, le taux de l'OER est considérablement accéléré avec une augmentation de l'état de charge ou de la

température. L'OER est attribué à un processus d'oxydation de l'oxygène du réseau du NMC dans la phase H3 et peut être résumé comme ci-dessous (41) :



La plupart des intermédiaires d'oxygène actif sont instantanément épuisés en réagissant avec les espèces carbonatées de l'électrolyte pour produire du CO₂ et du CO avant de pouvoir former l'état fondamental électronique relativement stable de l'oxygène triplet (³O₂) (46). En raison de la perte d'oxygène, la structure cristalline du NMC est en conséquence transformée de lamellaire à spinelle puis en phase de sel de roche (*rocksalt*) (39).

(d) Transition de phases lamellaire-spinelle-*rocksalt* irréversible

La transition de phase lamellaire-spinelle-*rocksalt* est un résultat inévitable du mélange cationique et des RLCs, dont le résultat est la perte d'oxygène du matériau de NMC. Une telle transition s'est avérée s'aggraver avec l'augmentation de la teneur en nickel, du SOC et de la température. La phase *rocksalt* et les produits de décomposition de l'électrolyte ne sont ni électrochimiquement actifs ni conducteurs ioniques, ainsi leur accumulation entraîne la formation d'une couche de surface épaisse et hautement résistive, ce qui augmente par conséquent l'impédance de la batterie (39, 41, 43, 47). Afin de sonder ces changements structuraux survenant à la surface de particules de NMC, des analyses de diffractions des rayons X et de microscopie électronique à transmission (MET) sont utilisées (47).

(e) Dissolution des ions de métaux de transition

Étant similaire à la transition de phases, la dissolution des ions de métaux de transition est attribuée à un effet combiné du mélange cationique et de l'OER. En effet, ces mécanismes

de dégradation entraînent la formation d'oxydes de métaux de transition (MO) de faible valence par perte d'oxygène, et ces sels ont une plus grande solubilité dans l'électrolyte que les composés d'oxydes de métaux de transition à haute valence. De plus, la formation d' H_2O due à l'OER provoque l'hydrolyse du LiPF_6 contenu dans l'électrolyte d'une batterie, ce qui produit du HF. Ce dernier réagit avec le MO, ce qui produit du MF_2 légèrement soluble et de l' H_2O . Par conséquent, la dissolution des ions de métaux de transition est un processus autoaccélééré (48, 49).

Ce processus de dégradation affecte la performance d'une batterie de deux façons. D'abord, par la perte d'ions de métaux de transition actifs, qui est responsable des déclins de la capacité et du potentiel de travail. Aussi, par la migration des ions dissouts vers l'anode de graphite, sur laquelle les ions M^{2+} sont soit électrochimiquement réduits en métal ou participent à la formation de la SEI.

(f) Microfissuration de la structure des particules secondaires.

Lors du cyclage, des agglomérats de particules de NMC (appelés particules secondaires) sont souvent fissurés le long des joints de grains (voir Figure 11). Cette fissuration est aggravée par des augmentations de la teneur en nickel, du potentiel de fonctionnement et de la température (40, 50). En général, la microfissuration est considérée comme le résultat d'une contrainte mécanique causée par un changement de volume lors du cyclage. Son origine est donc également attribuée au mélange cationique et aux RLCs qui provoque la transition de phase de lamellaire à *rocksalt* (51, 52). En effet, la transition $\text{H2} \rightarrow \text{H3}$ provoque un rétrécissement dramatique du volume cellulaire unitaire du réseau du NMC. À la suite de la formation de microfissures, l'électrolyte peut pénétrer dans celles-ci et réagir avec les intermédiaires d'oxygène actif et/ou avec la cathode hautement délithié. Conséquemment, la microfissuration est responsable de la génération de gaz et de la croissance de l'impédance de la batterie en plus de provoquer une baisse de sa capacité et de son potentiel de travail.

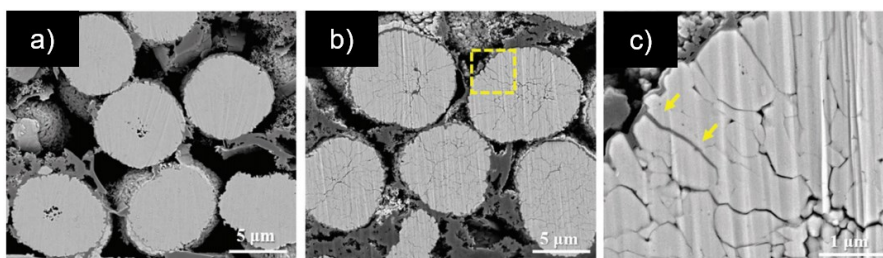


Figure 11. Images MEB transversales d’une électrode de $\text{LiNi}_{0.901}\text{Mn}_{0.048}\text{Co}_{0.051}\text{O}_2$ a) avant et b) après entreposage de 15 jours, et c) agrandissement de l’image. Prise et adaptée de la référence (40).

1.5. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ monocristallin

Une façon simple d’augmenter la densité d’énergie du NMC est d’augmenter leur potentiel de coupure supérieur, c’est-à-dire le potentiel auquel la charge de la batterie s’arrête, ce qui donne accès à une capacité spécifique plus élevée de l’électrode positive. Cependant, l’augmentation du potentiel de coupure supérieur diminue généralement la durée de vie des cellules en raison de l’accélération des réactions parasites indésirables qui surviennent à l’interface de l’électrolyte et de l’électrode positive délithiée. Ces réactions, décrites à la section précédente de ce document, sont accélérées par des potentiels de charge plus élevés et des températures plus élevées.

Une des méthodes afin de remédier à ces problèmes est la synthèse de NMC monocristallin. En effet, comme le montrent les Figure 12Bb, le NMC est généralement formé de grosses particules secondaires d’environ 15 μm constituées d’agglomérats de petits cristaux de $\sim 200\text{-}400\text{ nm}$. En comparaison, le NMC monocristallin (Figure 12Aa) est une particule primaire de $\sim 3\text{ }\mu\text{m}$. La synthèse de ce matériau a d’abord été développée par L. Wang en utilisant une méthode hydrothermale (53), cependant la taille des particules monocristallines étant en dessous du micromètre (de 300 nm à 800 nm) la stabilité du matériau était moindre due à l’OER. En même temps, deux brevets industriels avaient été soumis pour la synthèse de ce même matériau (54, 55). Ces deux brevets ont inspiré le groupe du Pr Jeff Dahn à l’Université de Dalhousie à développer une méthode de synthèse optimisée du NMC monocristallin. Celle-ci s’effectue d’abord par la synthèse du précurseur $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$ par co-précipitation à l’aide d’un réacteur à agitation

constante avec un système d'ajustement du pH. Ensuite, ce précurseur est mélangé avec du carbonate de lithium (Li_2CO_3) et fritté à haute température (950-970 °C). Le produit est ensuite fracturé et broyé avec un mortier et un pilon. Le produit final est ensuite passé à travers un tamis de 75 μm (21, 22).

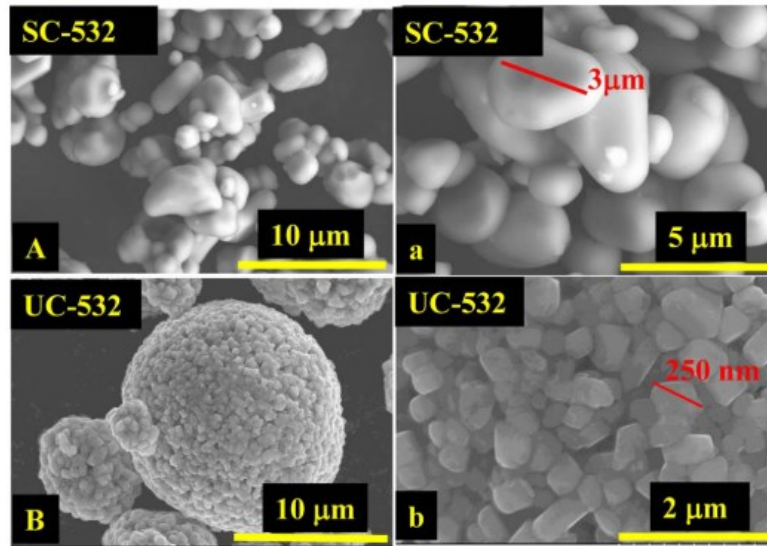


Figure 12. Images MEB de Aa) NMC532 monocristallin (SC-532) avec une taille de particule de $\sim 3 \mu\text{m}$ et de Bb) NMC532 polycristallin (UC-532). Prise de la référence (20).

Il existe de nombreuses raisons pour lesquelles les matériaux monocristallins de NMC pourraient être supérieurs aux matériaux polycristallins « standards ». Malgré que le NMC monocristallin a une capacité spécifique légèrement inférieure ($\sim 9 \text{ mAh g}^{-1}$ de moins) par rapport au matériau polycristallin, il a été démontré dans la littérature (20–22) que le matériau monocristallin a une stabilité bien supérieure à haut potentiel et haute température. En effet, les batteries aux ions lithium de NMC monocristallin ont une exceptionnelle rétention de la capacité à 4,4 V ($\sim 92\%$ après 1600 cycles). De plus, ce type de batterie a une meilleure efficacité coulombique que leur analogue polycristallin. Aussi, les batteries de NMC monocristallin ont une quantité minime de dégagement de gaz à 4,4, 4,5 et 4,6 V lors de test potentiostatique de longue durée. Au contraire, aux mêmes conditions expérimentales, les batteries de NMC polycristallin dégagent une quantité substantielle de gaz (O_2 , CO_2 , CO). Ainsi, grâce à sa meilleure stabilité à haut potentiel et

à haute température, il est possible de cycliser des batteries de NMC monocristallin/graphite à des potentiels relativement plus élevés tout en conservant une excellente durée de vie.

1.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS, de l'anglais *electrochemical impedance spectroscopy*) est un outil diagnostique puissant qui est grandement utilisé dans le domaine de l'électrochimie. Cette technique permet la mesure de paramètres physico-chimiques et par la modélisation des résultats expérimentaux il est possible d'approximer le caractère résistif et capacitif des composantes d'un système. De nombreux avantages découlent de cet outil d'analyse. Parmi les plus importants figurent une aptitude expérimentale à effectuer des mesures de haute précision, car la réponse peut être indéfiniment stable et peut donc être moyennée à long terme, et la possibilité d'effectuer les mesures sur une large plage de temps (ou de fréquence) (56–58).

La théorie de l'EIS est une branche bien développée de la théorie du courant alternatif (AC, de l'anglais *alternating current*) qui décrit la réponse d'un circuit à un courant ou à un potentiel alternatif en fonction de la fréquence du signal. La théorie à courant continu (DC, de l'anglais *direct current*) est un cas particulier de la théorie à courant alternatif où la fréquence est égale à 0 Hz, et dans ce cas la résistance est définie par la loi d'Ohm :

$$E(t) = I(t)R(t) \quad [1.8]$$

En utilisant la loi d'Ohm, un potentiel DC (E) peut être appliqué à un circuit, et l'on mesure le courant résultant (I) et calcule la résistance (R), ou même déterminer n'importe quel terme de l'équation si les deux autres sont connus. Les valeurs du potentiel sont mesurées en volts (V), le courant en ampères (A) et la résistance en ohms (Ω). La résistance est un élément qui empêche le flux d'électrons dans un circuit à courant continu.

Dans la théorie AC, où la fréquence est non nulle, l'équation analogue est :

$$E(\omega) = I(\omega)Z(\omega) \quad [1.9]$$

Ici, comme dans l'équation précédente à l'exception qu'ils dépendent de la fréquence ω , $E(\omega)$ et $I(\omega)$ sont les transformées de Fourier du potentiel et du courant, respectivement. $Z(\omega)$ est défini comme l'impédance, l'équivalent à AC de la résistance. Les valeurs d'impédance sont aussi exprimées en ohms (Ω). En plus des résistances, des capacités et des inductances empêchent le flux d'électrons dans les circuits alternatifs. Dans une cellule électrochimique, une cinétique d'électrode lente, des réactions chimiques à processus lent et la diffusion peuvent toutes empêcher le flux d'électrons et peuvent être considérées comme analogues aux résistances, capacités et inductances qui entravent le flux d'électrons dans un circuit alternatif.

La spectroscopie d'impédance électrochimique s'obtient habituellement en appliquant un potentiel alternatif au matériau et en mesurant le courant qui le traverse. La réponse est un signal de courant alterné pouvant être analysé comme une combinaison linéaire de fonction sinusoïdale (série de Fourier). L'impédance est mesurée en envoyant un faible signal d'excitation afin que la réponse du système étudié soit pseudo-linéaire. En effet, si le signal d'excitation est trop grand (système électrochimique non linéaire), le signal de réponse contiendra des harmoniques de la fréquence d'excitation, ce qui complique la mesure d'impédance. La dénomination de méthode spectroscopique dérive du fait que pendant les mesures, l'on effectue le balayage d'une fenêtre de fréquences. D'un point de vue électrique, cette méthode permet de modéliser une électrode au moyen d'un circuit électrique équivalent (27).

La Figure 13 montre un tracé typique d'une onde sinusoïdale de potentiel (E_t) appliquée à travers un circuit donné et la forme d'onde de courant alternatif résultante (I_t). Notez que les deux traces sont différentes non seulement en amplitude (E_0 et I_0), mais aussi décalées dans le temps (déphasage, ϕ). Dans le cas d'un système purement résistif, les deux formes d'onde ne seraient pas déphasées. Elles seraient exactement en phase, et seulement les amplitudes seraient différentes.

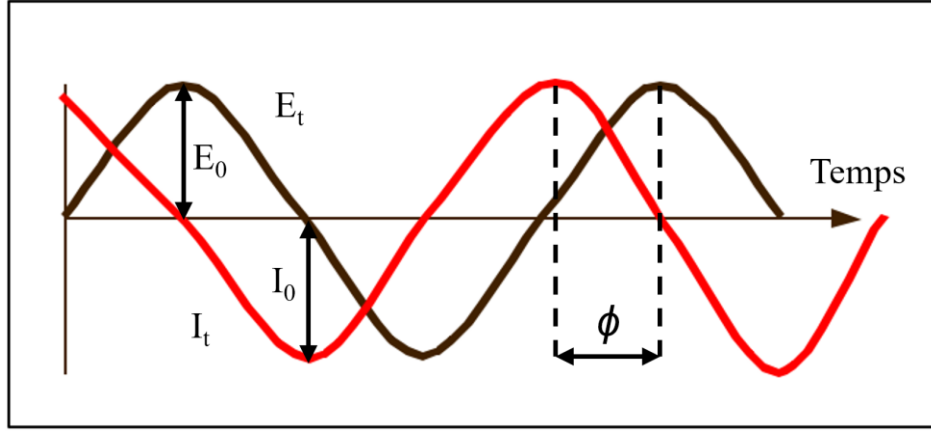


Figure 13. Formes d'onde d'un AC pour un potentiel appliqué et un courant résultant.

Les ondes sinusoïdales de la Figure 13 peuvent être décrites par les équations suivantes :

$$E_t = E_0 \cos(\omega t) \quad [1.10]$$

$$I_t = I_0 \cos(\omega t + \phi) \quad [1.11]$$

Où E_t est le signal du potentiel au temps t , E_0 est l'amplitude du signal de E_t , ω est la fréquence radiale ($\omega = 2\pi f$), I_t est le signal de réponse du courant au temps t , I_0 est l'amplitude du signal de I_t et ϕ est le déphasage.

Il est ensuite possible de calculer l'impédance en utilisant une expression analogue à la loi d'Ohm :

$$Z(\omega) = \frac{F(E_t)}{F(I_t)} = \frac{E_0}{I_0 \exp(j\phi)} = Z_0 \exp(-j\phi) \quad [1.12]$$

Où l'opérateur F signifie la transformée de Fourier. Ainsi, l'impédance est exprimée en termes de magnitude (Z_0) et de déphasage (ϕ). De plus, à l'aide de la formule d'Euler, $e^{j\phi} = \cos \phi + j \sin \phi$ avec $j^2 = -1$, l'impédance peut s'écrire sous forme fonction complexe :

$$Z(\omega) = Z_0 e^{-j\phi} = Z_0 (\cos \phi - j \sin \phi) \quad [1.13]$$

Si $Z' = Z_0 \cos \phi$ et $Z'' = Z_0 \sin \phi$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire de Z , alors le vecteur d'impédance devient :

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega) \quad [1.14]$$

1.6.1. Représentation graphique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est définie par une série de valeurs de fréquence (ou de pulsation) d'onde de courant ou d'onde de potentiel. Elle peut être représentée par un diagramme de plan complexe (Nyquist) ou par les graphiques de Bode.

Dans le diagramme de Nyquist (Figure 14a), l'abscisse d'un système de coordonnées cartésiennes correspond à la partie réelle de l'impédance (Z') tandis que l'ordonnée est la partie imaginaire (Z''). L'impédance est alors représentée comme un vecteur de longueur $|Z|$ et d'angle de phase ϕ (angle entre le vecteur et l'abscisse). La principale limitation de diagramme de Nyquist est qu'il ne fournit aucune information sur les fréquences utilisées lors de l'obtention des points. En effet, chacun des points du diagramme de Nyquist représente une certaine fréquence. Les points près de l'origine représentent les hautes fréquences, et les points à l'extrême droite du diagramme représente les basses fréquences. Les paramètres d'un vecteur de l'impédance sont donnés par les équations suivantes :

$$|Z| = Z_0 = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad [1.15]$$

$$\phi = \arg Z = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad [1.16]$$

Dans le cas des graphiques de Bode (Figure 14b), l'impédance est représentée par le module ou l'angle de phase en fonction de la fréquence.

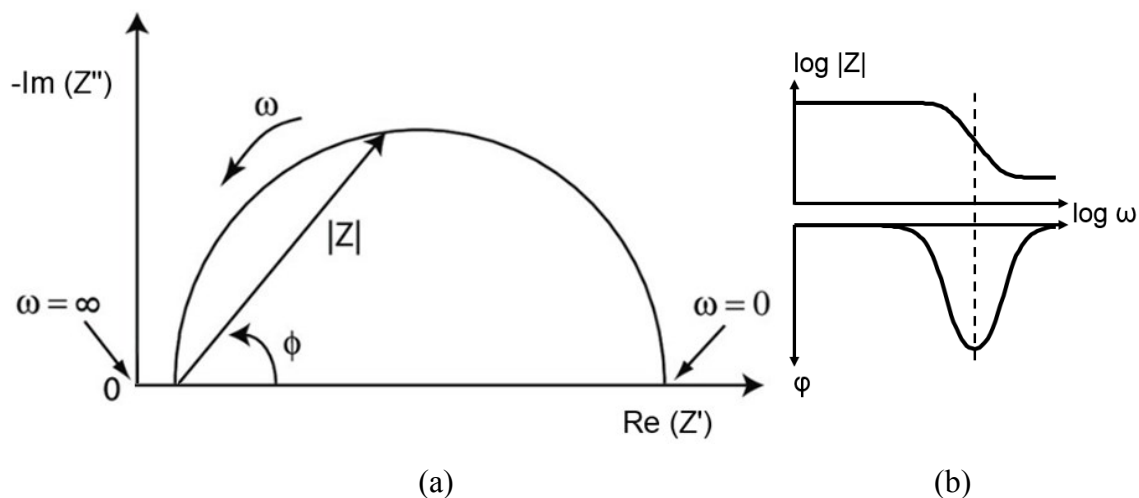


Figure 14. Exemple de (a) diagramme de Nyquist et de (b) Bode dans le cas d'une seule constante de temps, soit R(RC).

1.6.2. Modèles de circuits équivalents

Les spectres d'impédance sont habituellement analysés par approximation avec un modèle de circuit électrique équivalent. Ces modèles sont constitués d'un certain nombre d'éléments électriques connectés en série ou en parallèle (voir Tableau 3). Plusieurs différents modèles de circuit électrique équivalent existent, cependant il est impératif de relier le modèle appliqué aux caractéristiques électrochimiques et physiques du système étudié. De plus, l'ajout d'éléments dans le circuit électrique équivalent doit être validé par tests statistiques.

Tableau 3. Éléments électriques élémentaires et leur impédance

Composante	Équation d'impédance
Résistance	$Z = R$
Capacitance	$Z = \frac{1}{j\omega C}$
Élément à phase constante	$Z = \frac{1}{T(j\omega)^\phi}$
Inductance	$Z = j\omega L$

L'impédance d'une résistance est indépendante de la fréquence et n'a pas de composante imaginaire. Au contraire, l'impédance de l'inductance et de la capacitance ne possède qu'une partie imaginaire. Comme cette première composante est proportionnelle à la fréquence, le courant qui y circule aura une phase de -90° par rapport au potentiel, tandis que dans le cas d'une capacitance son impédance est inversement proportionnelle à la fréquence et donc le courant qui y circule aura une phase de 90° par rapport au potentiel.

Comme les capacités de systèmes électrochimiques réels ont un comportement non idéal, on utilise plutôt un élément à phase constante (CPE, de l'anglais *constant phase element*). Ainsi, le CPE est considéré comme une capacitance imparfaite, et il décrit un comportement se situant entre celui d'une résistance et d'une capacitance compte tenu de la valeur de ϕ (exposant de l'élément à phase constante, en anglais *constant phase element exponent*). En effet, si ϕ est égal à 1, on retrouve la formule d'une capacitance pure, et si ϕ est égal à 0, on retrouve le comportement d'une résistance. Expérimentalement, ϕ se retrouvent entre 0 et 1, et donc représente un comportement intermédiaire entre une résistance et une capacitance pure. Ainsi, le CPE permet de tenir compte de la non-homogénéité des électrodes.

L'impédance totale d'un système étudié peut être déterminée à l'aide de la loi de Kirchhoff et d'Ohm. Voici deux exemples en considérant trois éléments de circuit équivalent ayant des impédances Z_1 , Z_2 et Z_3 .

(a) Montage en série : l'impédance totale Z est donnée par $Z = Z_1 + Z_2 + Z_3$

(b) Montage en parallèle : l'impédance totale Z est donnée par $\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3}$

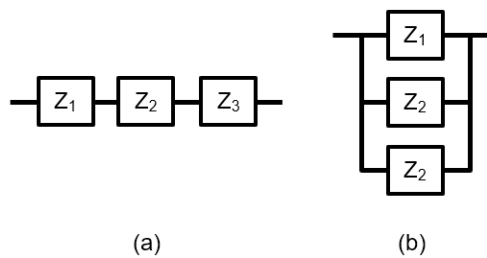


Figure 15. Impédance en (a) série et en (b) parallèle.

Dans le cas d'une réaction redox simple sans effets du transfert de masse (système à l'équilibre), un modèle comme celui de la Figure 16a peut être utilisé. Celui-ci comporte une résistance associée à la solution (R_s) en série avec une capacitance de double couche électrochimique (C_{dl}) et une résistance de transfert de charge (R_{ct}) ou de polarisation. La capacitance est en parallèle avec la résistance de transfert de charge. Le diagramme de Nyquist présenté à la Figure 14a peut être représenté par ce modèle de circuit électrique équivalent simple. Celui-ci est considéré comme un point de départ pour l'élaboration de modèles plus complexes; il décrit le comportement électrique d'une électrode non bloquante dans une solution en présence de processus faradiques. Une électrode est considérée comme bloquante ou idéalement polarisée lorsqu'il n'y a pas de transfert de charge entre elle et la solution. Dans le cas de la présence d'un transfert de charge, on parle d'électrode non bloquante (27).

Un autre modèle de base utilisé en impédance est le modèle de Randles (voir Figure 16b). Dans ces types de systèmes, le terme Z_w est ajouté au modèle afin de représenter le transfert de masse. Cet élément électrique est appelé impédance de Warburg et caractérise l'impédance au transfert de masse à travers un milieu liquide ou solide. Dans le cas d'une LIB elle contient le coefficient de diffusion des ions lithium (D_{Li+}). Il est placé en parallèle de la capacitance de double couche et en série de la résistance de transfert de charge. Dans ce modèle, la capacitance (C_{dl}) est remplacée par un élément à phase constante (CPE) pour tenir compte de la non-homogénéité de la surface des électrodes.

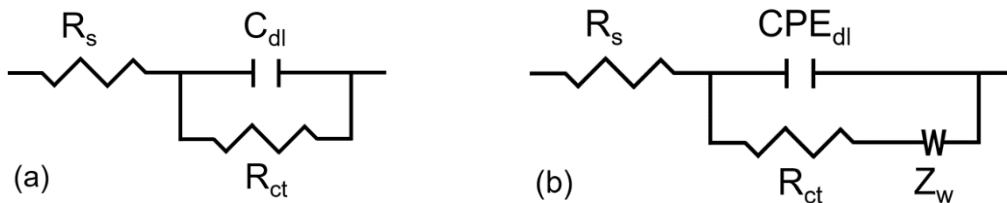


Figure 16. Modèle de circuit équivalent d'une électrode non bloquante (a) en présence de transfert de charge et (b) en présence de transfert de charge et de masse.

Le diagramme de Nyquist du modèle de Randles dans le cas d'une diffusion linéaire semi-infinie est représenté à la Figure 17. Celui peut être divisé en deux zones distinctes, soit celle du transfert de charge à haute fréquence (R_s et le couplage R_{ct} - CPE_{dl}) et celle du

transfert de masse à faible fréquence (Z_w). Cette dernière permet de déterminer le coefficient de diffusion des ions lithium. Plusieurs équations permettent de déterminer ce coefficient selon la nature de la diffusion du système électrochimique étudié (semi-infinie ou finie).

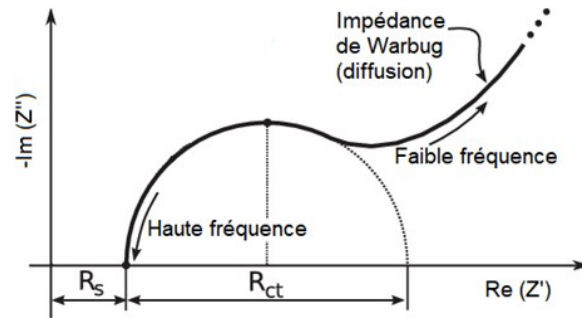


Figure 17. Diagramme de Nyquist d'une électrode non bloquante en présence de transfert de masse et de charge.

À partir des circuits équivalents des Figure 16ab, il est possible de développer des modèles plus complexes qui peuvent tenir compte de la formation de couches à la surface des électrodes d'un système électrochimique comme l'interface de contact entre l'électrode et son collecteur de courant, la SEI, la CEI, etc. Généralement, la présence d'interface électrode/électrolyte ou électrode/collecteur de courant est associée à la présence d'un deuxième arc de cercle dans le diagramme de Nyquist. Dans ces cas-ci, le premier demi-cercle représente les phénomènes plus rapides (à haute fréquence) advenant à l'interface présente et le deuxième décrit les phénomènes plus lents (à basse fréquence) advenant dans le cœur du matériau. Un exemple de circuit équivalent plus complexe est représenté à Figure 18 suivante.

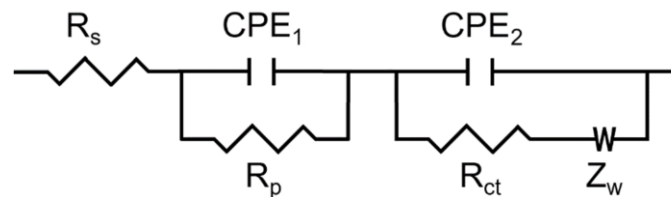


Figure 18. Circuit équivalent décrivant l'interface électrode/électrolyte en présence de transfert de charge et de masse avec une couche de passivation dans le cas d'une électrode

non bloquante (où R_p est la résistance de transfert de charge de la couche de passivation et CPE_1 et CPE_2 sont des éléments à phase constante de la double couche électrochimique à leur interface respective).

1.7. Diffusion des ions lithium

Les phénomènes de diffusion à l'état solide peuvent être classés en diffusion semi-infinie linéaire et diffusion finie. Cette première est une diffusion qui n'est pas limitée par une frontière, qui est représentée comme le collecteur de courant dans le cas des batteries. Au contraire, la diffusion finie est limitée par une frontière infranchissable, c'est-à-dire que les espèces qui diffusent sont dans l'incapacité de traverser cette limite (27, 56, 59).

1.7.1. Diffusion semi-infinie linéaire

La seconde loi de Fick permet de résoudre la diffusion d'espèces oxydantes et réductrices engagées dans un processus électrochimique. Dans le cas d'une diffusion semi-infinie linéaire, c'est-à-dire à une seule dimension, l'équation s'écrit tel que :

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad [1.17]$$

Où la concentration C_i est en fonction du temps t et de la distance de la surface des électrodes x .

Afin de résoudre cette équation, il faut considérer les conditions limites qui permettent de prévoir l'évolution de la concentration des espèces en fonction de la distance de la surface des électrodes. Pour la diffusion linéaire semi-infinie, à $x = 0$, il y a flux continu à la surface de l'électrode due à la conversion de l'espèce oxydante (Ox) en espèce réduite (Red) ce qui crée un gradient de concentration. Cependant, à $x = \infty$, il n'y a plus de gradient de concentration des espèces. À l'aide des conditions limites, l'équation [1.17] est résolue et conduit à l'impédance de Warburg suivante :

$$Z_w = \frac{\sigma'}{\sqrt{j\omega}} \quad [1.18]$$

Dans ce cas-ci, l'impédance de Warburg apparait sur un graphique de Nyquist comme une ligne diagonale avec un angle de 45° avec l'abscisse, et sur un graphique de Bode elle est présente avec un décalage de phase de 45°. Le coefficient de transfert de masse, ou le coefficient de Warburg (σ'), est défini par l'équation suivante (27, 56) :

$$\sigma' = \frac{RT}{n^2 F^2 A} \left(\frac{1}{C_O \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_R \sqrt{D_R}} \right) \quad [1.19]$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T est la température, n est le nombre d'électrons impliqué dans le processus, F est la constante de Faraday, A est la surface réelle ou apparente de l'électrode, C_O et C_R sont les concentrations des espèces oxydées et réduites et D_O et D_R sont les coefficients de diffusion de ces mêmes espèces. Puisque $D_O \gg D_R$ dans le cas d'une LIB, l'équation [1.19] peut être simplifiée ainsi (27, 56) :

$$\sigma' = \frac{RT}{n^2 F^2 A} \left(\frac{1}{C_R \sqrt{D_R}} \right) \quad [1.20]$$

Ainsi, il est possible d'estimer le coefficient de diffusion des ions lithium, D_{Li+} , à partir de l'équation suivante (27, 56) :

$$D_{Li+} = \frac{R^2 T^2}{n^4 F^4 A^2 C^2 \sigma'^2} \quad [1.21]$$

Où C est la concentration d'ions lithium dans le matériau d'intercalation.

1.7.2. Diffusion finie

La diffusion finie est une diffusion limitée par une frontière infranchissable. Elle peut être divisée en diffusion transmissive, réfléctive, interne sphérique, etc. Dans le cadre des travaux de ce mémoire, les graphiques de Nyquist expérimentaux obtenus ont été approximés par une diffusion finie sphérique interne. Ce type de diffusion a permis d'approximer l'élément de Warburg avec une erreur relative la plus petite possible par rapport aux autres modèles de diffusion. Les détails de ce modèle de diffusion sont décrits

à la section 3.2. *Analysis of impedance measurements*. En résumé, l'impédance de Warburg est donnée par l'équation suivante (27, 56, 59, 60) :

$$Z_W = \sigma' B \frac{1}{(r_0 \sqrt{j\omega B})^{\phi_W} \coth(r_0 \sqrt{j\omega B})^{\phi_W} - 1}, \text{ où } B = \frac{r_0}{\sqrt{D_{Li^+}}} \quad [1.22]$$

Où ϕ_W est l'exposant d'élément à phase constante de l'impédance de Warburg, B est un paramètre déterminé par l'approximation des spectres d'impédances (σ' peut également être déterminé de cette façon), D_{Li^+} est le coefficient de diffusion à l'état solide des ions lithium et r_0 est le rayon des particules. C'est donc à partir de cette équation que D_{Li^+} est calculé à partir des spectres d'impédance expérimentaux. De plus, il est important d'observer qu'afin d'appliquer ce modèle de diffusion il n'est pas nécessaire de connaître les paramètres de surface de l'électrode (A) et de la concentration de Li^+ dans le matériau (C) qui sont contrairement nécessaires dans le calcul de D_{Li^+} dans le cas d'une diffusion semi-infinie linéaire. Ceci constitue le principal avantage de l'utilisation de ce modèle, car ces paramètres sont généralement difficiles à déterminer puisque l'électrode est un mélange d'un matériau actif, de noir de carbone et de liant polymérique. L'utilisation de la surface déterminée par BET (théorie Brunauer-Emmett-Teller) ou de la surface géométrique de l'électrode tendent respectivement de surestimer et sous-estimer la surface réelle de l'électrode. Les paramètres A et C sont toutefois inclus dans le paramètre σ' comme indiqué à l'équation [1.20]. Les valeurs obtenues du coefficient de diffusion des ions lithium dans le NMC111 en appliquant ce modèle sont comparables à celles de la littérature (61, 62).

CHAPITRE 2. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Le protocole expérimental utilisé pour la section subséquente (chapitre 3) n'est pas détaillé dans cette présente section. Les détails de la méthode et des produits utilisés sont plutôt décrits dans la section 2. *Material and methods* de l'article transposé dans le chapitre 3. Le protocole expérimental ici détaillé est celui relié aux résultats du chapitre 4 uniquement, soit concernant la synthèse de monocristaux de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$.

2.1. Synthèse du $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ monocristallin

La synthèse de monocristaux de NMC suit le protocole développé par Dahn *et al.* (19, 21, 22). Celui-ci débute par la synthèse du précurseur $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$ par co-précipitation dans un réacteur à agitation constante (voir Figure 19). Le réacteur utilisé en laboratoire est le ReactoMate de la compagnie Asynt, avec 1000 mL de volume et 3 lignes d'injection à vitesse contrôlée. Les réactifs injectés étaient une solution 2 M d'un mélange stœchiométrique 1 : 1 : 1 de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99%, Alfa Aesar) et $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar) (source des métaux de transition), une solution 2,85 M de NaOH (granule 99,99%, Sigma-Aldrich) (ajusteur de pH < 10,2) et une solution 10 M de NH_3 aq. (28%, Anachemia) (agent de précipitation). Ces deux premières solutions ont été injectées à une vitesse de $0,233 \text{ L h}^{-1}$ et cette dernière à $0,0033 \text{ L h}^{-1}$. Ces réactifs ont été ajoutés à 333 mL de solvant NH_3 aq. 1 M (28%, Anachemia) contenu dans le réacteur sous agitation constante à 60 °C et sous bullage d'azote pendant 5h. Toutes les solutions aqueuses utilisées pour la synthèse du précurseur ont été préalablement préparées avec de l'eau désionisée désoxygénée en bouillant l'eau désionisée pendant un minimum de 10 minutes. Une fois la synthèse du précurseur terminée, le co-précipité obtenu a été filtré et rincé à plusieurs répétitions avec 3 L d'eau désionisée et désoxygénée. Celui-ci a ensuite été séché à 70 °C toute la nuit sous vide.

Le précurseur résultant a été broyé et mélangé avec du Li_2CO_3 (99,997%, Sigma-Aldrich) à proportion molaire de 1 : 1,25 respectivement avec un mortier et un pilon pendant 10-15 minutes. Le mélange a ensuite été calciné à 970 °C pendant 12 h avec une rampe de

chauffage de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Le bloc obtenu a été broyé à l'aide d'un mortier et d'un pilon puis tamisé à $75\text{ }\mu\text{m}$ (Gilson, No. 200).

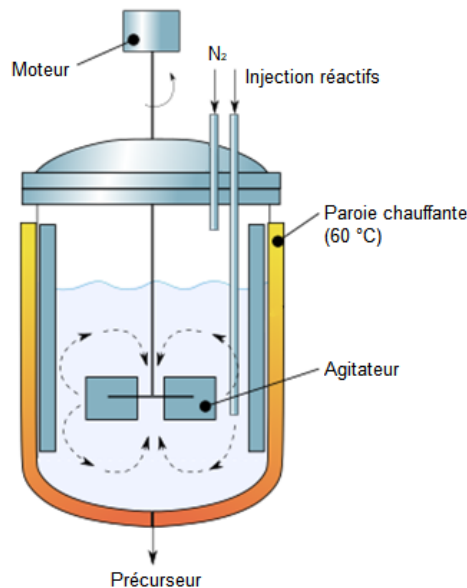


Figure 19. Schéma du réacteur à agitation constante utilisé pour la synthèse du précurseur $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$.

2.2. Techniques de caractérisation des poudres

Le précurseur de $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$ et le produit obtenu pour la synthèse de NMC monocristallin ont été caractérisés physiquement par microscopie électronique à balayage à effet de champs (MEB-FEG), par diffractions des rayons X (DRX) et par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS). La granulométrie a également été utilisée pour connaître la taille des particules des matériaux cathodiques commerciaux.

2.2.1. Microscopie électronique à balayage à effet de champs

Les mesures de microscopie électronique ont été effectuées à l'aide du microscope S-4700 de la compagnie Hitachi. Il s'agit d'un microscope électronique à balayage de haute résolution muni d'un canon à émission de champ. Ces mesures ont permis de déterminer la géométrie des particules, et ainsi d'évaluer si le produit final était monocristallin. Les électrons émis par une source de tungstène sont accélérés par une tension variant de 1 kV

à 30 kV en fonction de l'information recherchée ainsi que de la nature de l'échantillon. Une tension de 3 kV a été appliquée lors de l'analyse des poudres de précurseurs et de produit final.

2.2.2. Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des Rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre X'pert Pro MRD (PANalytical) afin de déterminer la composition des poudres synthétisées et d'évaluer la cristallinité du matériau. Une lampe de cuivre ($K\alpha$, $\lambda = 15.4$ nm) avec un filtre de nickel a été utilisée comme source de rayons X pour les analyses. Les diffractogrammes ont été enregistrés en effectuant un balayage angulaire de 5° min^{-1} sur une plage allant de 5° à 70° .

2.2.3. Spectroscopie de dispersion d'énergie

Les mesures d'EDS ont permis de déterminer la composition élémentaire des poudres synthétisées. Les mesures ont été effectuées à l'aide du microscope S-4700 de la compagnie Hitachi. Cette technique consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau d'électrons suffisamment énergétique. Il s'ensuit alors une expulsion des électrons de cœur des atomes constituant l'échantillon analysé. L'expulsion des électrons génère des trous qui sont comblés par les électrons des couches supérieures. Le passage de ces électrons de la couche supérieure vers celle inférieure entraîne une libération d'énergie sous forme de rayon X caractéristique des atomes constituant l'échantillon. Cette technique ne permet pas de déceler la présence du lithium (27).

2.2.4. Granulométrie

La taille des particules du NMC commercial a été déterminée à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 2000 de la compagnie Malvern. Cette technique permet d'obtenir la distribution granulométrique (volume et nombre en fonction de la taille des particules) de poudres. La taille est déduite de l'interaction entre les particules et un rayonnement incident. Le principe permet d'obtenir des résultats reproductibles pour des particules de 20 nm à 2 mm de diamètre. Cette technique ne nécessite aucune préparation des

échantillons à l'exception de la dispersion des particules de la poudre dans un milieu liquide (eau) au moyen d'ultrasons (27).

2.3. Préparation des électrodes

La préparation des électrodes décrite dans la section suivante est pour les électrodes préparées au laboratoire de Pre Brisard à l'Université de Sherbrooke. Une méthode légèrement différente a été utilisée lors des manipulations effectuées à l'Université Technique de Munich, mais cette méthode est décrite à la section 2.1. *Electrode preparation* du chapitre 3 de ce document.

2.3.1. Électrode positive

L'électrode positive était constituée d'un mélange de matériau actif (NMC111, MTI Corporation, ou NMC monocristallin synthétisé), de matériau conducteur (noir d'acétylène, MTI Corporation) et d'un liant polymérique (fluorure de polyvinylidène, PVDF, HSV900, MTI Corporation). Les rapports massiques de ces matériaux étaient respectivement de 93 : 3 : 4. Pour effectuer la mise en pâte de ces matériaux, le PVDF a d'abord été dissout dans du N-méthyle pyrrolidinone (NMP, 99,5%, Sigma-Aldrich) à ~40 °C dans un petit vial de verre fermé et sous agitation mécanique jusqu'à dissolution totale. À titre indicatif, pour une préparation de pâte avec une masse totale de 2,5 g des matériaux d'électrode, ~3 g de NMP a été utilisé pour la dissolution. Une fois le PVDF dissout, le matériau actif et le noir de carbone ont été ajoutés au même vial, et le mélange a été agité mécaniquement pendant ~15 min.

La pâte obtenue a été étendue sur une feuille d'aluminium de 25 µm d'épaisseur à l'aide d'un *doctor blade* artisanal de 250 ou 500 µm, en fonction de l'épaisseur finale désirée pour l'électrode positive. Cette feuille d'aluminium a ensuite été séchée dans une étuve à 60 °C pendant un minimum 4 h (évaporation totale du NMP). Après ce séchage, des électrodes de 2 cm² (piles boutons) ou de 0,95 cm² (batterie Swagelok) ont été découpées avec un poinçon. Ces électrodes ont été pesées, puis transférées dans une boîte à gants sous argon.

2.3.2. Électrode négative

La préparation des électrodes négatives était très similaire à celle des électrodes positives. Les matériaux utilisés étaient plutôt du graphite (MTI Corporation) et du PVDF. Les proportions massiques étaient de 95 : 5 respectivement. Dans ce cas-ci, une plus petite quantité de NMP est nécessaire. À titre indicatif, environ la même quantité massique de NMP a été utilisée que la masse totale des matériaux contenus dans l'anode. La pâte obtenue a été étendue sur une feuille de cuivre de 9 μm d'épaisseur à l'aide d'un *doctor blade* artisanal de 250 ou 500 μm .

La préparation des électrodes négatives en laboratoire permet de faciliter l'équilibrage des cellules. En effet, dû à la formation de la SEI lors du premier cycle complet d'une batterie, il est nécessaire, lors de l'assemblage, d'avoir une électrode positive avec un excès de capacité d'environ 15% par rapport à l'électrode négative. Il est donc possible d'ajuster soit la capacité de l'électrode positive ou négative en modifiant les paramètres de préparation des électrodes.

2.4. Assemblage des piles boutons

Des piles boutons de type CR2032 (MTI Corporation) ont été utilisées. L'assemblage s'est effectué dans une boîte à gants sous atmosphère inerte (argon). Une anode a d'abord été apposée dans le boîtier négatif, le collecteur de courant touchant directement celui-ci. L'anode de graphite a parfois été remplacée par un disque de lithium de même diamètre, afin d'assembler une batterie au lithium. Après avoir apposé l'électrode négative, 60 μL d'électrolyte a été ajouté dans le boîtier. L'électrolyte, préalablement préparé, était constitué de 1 M d'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6 , 99,99%, Sigma-Aldrich) dans un mélange à ratios volumétrique 1 : 1 : 1 de carbonates d'éthylène (EC, anhydre, 99%, Sigma-Aldrich), de diméthyle (DMC, 99%, Sigma-Aldrich) et d'éthyle méthyle (EMC, 99%, Sigma-Aldrich). Ensuite, une membrane séparatrice (Celgard® 2320) a été ajoutée, sur laquelle l'électrode positive est apposée. Par-dessus la cathode, trois espaceurs en acier inoxydable (MTI Corporation) de 0,5 mm d'épaisseur ont été ajoutés. Pour terminer, un ressort en acier inoxydable (MTI Corporation), puis le boîtier de l'électrode positive ont

été déposés par-dessus les espaceurs, et la cellule finale a été sertie à l'aide d'une presse mécanique. Un schéma d'une pile bouton typique est présenté à la Figure 20.

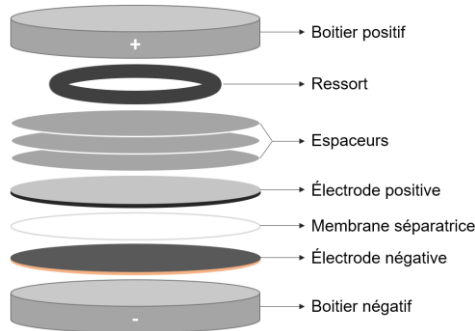


Figure 20. Représentation schématique des composantes d'une pile bouton.

2.5. Assemblage des cellules à trois électrodes (Swagelok)

L'assemblage d'une batterie à trois électrodes de type Swagelok (voir Figure 22) suit le protocole développé par Solchenbach *et al.* (63) et est décrit brièvement à la section 2.2 *Cell assembly* du chapitre 3 de ce document. Voici une version détaillée du processus d'assemblage de ce type de batterie.

Avant d'assembler la cellule, un fil d'or de 50 μm de diamètre recouvert d'un isolant de polyimide de 7 μm d'épaisseur (Goodfellow) a été coupé à une longueur d'environ 2 cm (voir Figure 21). À l'aide d'une lame, environ 2 mm de la gaine isolante de polyimide a été retiré d'un embout du fil en s'assurant de ne pas couper entièrement le fil d'or. Ensuite, cet embout dégainé a été entré dans le collecteur de courant de l'électrode de référence et fixé en vissant les deux vis sur le côté du collecteur de courant.

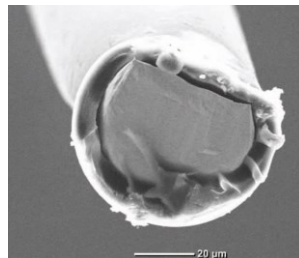


Figure 21. Image MEB de la coupe transversale de l'embout non dégainé du fil d'or avant lithiation. Prise de la référence (63).

À l'intérieur de la boîte à gant, le tube isolant de téflon a été inséré sur le collecteur de courant de l'anode. Ensuite, l'électrode négative (diamètre de ~11 mm) et un premier séparateur en fibre de verre (diamètre de ~11 mm, Whatman® grade GF/A) ont été ajoutés dans le tube isolant. Le collecteur de courant avec le tube isolant a été inséré dans le corps de la Swagelok et fixé avec une noix et des ferrules en s'assurant que le petit trou du tube isolant soit centré à l'embout en T de la Swagelok. Le collecteur de courant de la référence avec fil d'or a ensuite été inséré et fixé à cet embout en alignant le fil d'or pour qu'il entre dans le tube isolant. Un deuxième séparateur a ensuite été ajouté par-dessous le fil d'or et 60 μL d'électrolyte a été déversé (même électrolyte qu'avec les piles boutons). Rapidement, l'électrode positive a été ajoutée à la surface du séparateur imbibé d'électrolyte et un espaceur a été placé à la surface d'aluminium de l'électrode, à l'intérieur du tube isolant. Un ressort et le collecteur de courant de la cathode ont finalement été insérés et fixés. La cellule résultante a été gardée à l'intérieur d'un gant de nitrile afin d'empêcher un court-circuit avec les surfaces métalliques de la boîte à gants. De plus, les cellules Swagelok assemblées ont été gardées avec le collecteur de courant de la référence vers le haut, afin d'éviter une fuite d'électrolyte.

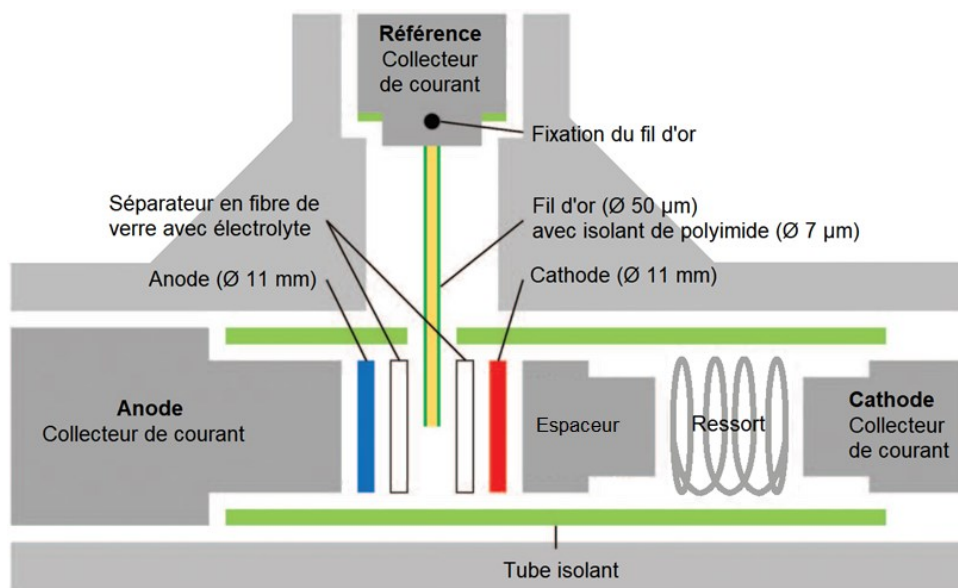


Figure 22. Schéma d'une cellule à trois électrodes de type Swagelok. Prise et traduite de la référence (63).

Une fois les cellules sorties de la boîte à gants, le fil d'or a été lithié en appliquant un courant de 150 nA pendant 1h à température pièce. L'électrode de travail était la cathode, puis l'électrode de référence et la contre-électrode où s'est effectuée la réduction étaient le fil d'or. La lithiation a permis d'obtenir une électrode de référence avec un potentiel stable de $\sim 0,311$ V vs Li/Li⁺ (alliage Li_xAu, où $0 < x < 1,2$). Après cette lithiation, il a été possible d'effectuer plusieurs mesures électrochimiques en cellule à trois électrodes.

2.6. Mesures électrochimiques

Outre les mesures décrites dans le chapitre 3 de ce document, la voltampérométrie cyclique et le cyclage ont été utilisés afin de caractériser électrochimiquement le NMC monocristallin synthétisé.

2.6.1. Voltampérométrie cyclique

Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat de Princeton Applied Research (PAR 273A). Ces mesures ont permis de caractériser le NMC monocristallin synthétisé et de déterminer le potentiel d'intercalation/désintercalation des ions lithium. Les mesures ont été effectuées à faible vitesse, c'est-à-dire en complétant une charge en 10 h (vitesse C/10). Le potentiel limite inférieure était de 3,0 V vs Li/Li⁺ et le potentiel limite supérieur était soit de 4,4 V vs Li/Li⁺.

2.6.2. Cyclage

Les batteries assemblées avec le matériau NMC monocristallin synthétisé ont été cyclées à l'aide d'un cycleur MTI BST8-MA. La procédure a été d'effectuer 2 cycles à vitesse lente (C/10) en appliquant un courant constant afin d'estimer la capacité spécifique du matériau. Les cellules ont été cyclées entre 3,0 V et 4,4 V vs Li/Li⁺.

2.6.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance ont été effectuées à l'Université Technique de Munich. Les détails de cette méthode sont décrits à la section 2.3. *Impedance measurements* du chapitre 3 de ce document.

CHAPITRE 3. ÉTUDE D'IMPÉDANCE DE LA DIFFUSION DU Li^+ DANS L'OXYDE DE NICKEL MANGANÈSE COBALT (NMC)

Résumé : La détermination du coefficient de diffusion des ions lithium à l'état solide est utilisée comme outil diagnostique du processus de vieillissement des batteries aux ions lithium. Ce paramètre a été calculé pour les particules secondaires de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. La spectroscopie d'impédance électrochimique avec une cellule à trois électrodes a été utilisée pour surveiller l'évolution de paramètres tels que la résistance de contact, la résistance au transfert de charge, la capacité à double couche et le coefficient de diffusion des ions lithium en fonction du potentiel à circuit ouvert pendant la charge et la décharge. L'effet du potentiel de coupure sur ces paramètres a également été étudié.

Contribution de l'auteure : L'article a été soumis le 27 novembre 2019 au *Journal of Electroanalytical Chemistry* et a été accepté 10 février 2020. La recherche bibliographique, le développement de l'argumentaire, la conception des figures et la grande majorité de la rédaction ont été effectués par la première auteure. De plus, la conceptualisation du projet et le développement de la méthodologie ont été effectués par l'étudiante. Pre Gessie Brisard a effectué la révision de l'article et a conseillé l'étudiante pour l'avancement du projet. Les expériences de spectroscopie d'impédance décrites dans l'article ont toutes été effectuées par l'auteure à la Chair of Technical Electrochemistry de Pr Hubert Gasteiger lors d'un stage à l'hiver 2019. De plus, la modélisation des données a été effectuée par l'étudiante lors de ce même stage. Pr Lasia a fourni le programme utilisé pour la modélisation des données d'impédance et a également aidé à valider les résultats obtenus par modélisation à la suite du retour de l'étudiante à l'Université de Sherbrooke.

Remarque de l'auteure : Le lecteur est avisé que les références relatives à cet article n'ont pas été intégrées aux références du reste de l'ouvrage. Ainsi, la numérotation des références dans le chapitre 3 est propre à cette même section, et ne se poursuit pas dans les chapitres subséquents. Une bibliographie pour uniquement le chapitre 3 est présentée à la fin de cette section.

IMPEDANCE STUDIES OF Li^+ DIFFUSION IN NICKEL MANGANESE COBALT OXIDE (NMC) DURING CHARGE/DISCHARGE CYCLES

Valérie Charbonneau, Andrzej Lasia, and Gessie Brisard*

*Department of Chemistry, Université de Sherbrooke, 2500 Blvd. de l'Université,
Sherbrooke, QC J1K 2R1, Canada*

*Corresponding author. *E-mail address:* gessie.brisard@usherbrooke.ca

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113944>

Keywords

Li-ion batteries

Aging diagnostics

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

Diffusion coefficient

Abstract

One of the diagnostic tools of lithium-ion batteries aging process is the determination of the solid-state lithium ion diffusion coefficient. This parameter was calculated for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ secondary particles. Electrochemical impedance spectroscopy of three-electrode Swagelok cells was used to monitor the evolution of parameters such as the contact resistance, the charge transfer resistance, the double layer capacitance and the lithium ion diffusion coefficient as functions of the open circuit voltage while charging and discharging. The effect of higher cut-off voltages on these parameters was also studied. Phenomena such as transition metal dissolution and oxygen release are suggested to be more predominant at these higher cut-off potentials. They have a significant effect on the lithium ion diffusion path inside the cathode particles and thus diminish the lithium ion diffusion coefficient.

1. Introduction

Lithium-ion batteries (LIB) have been widely used in consumer electronics as well as in large-scale applications since their commercialization in 1991 [1]. Nowadays, LIBs still prevail the portable electronics sector. Moreover, high energy density lithium-ion batteries are making their way into the automotive and grid energy storage sectors [2]. The viability of these systems strongly depends on the prediction of their capacity and lifetime. Hence, a key requirement to better predict battery performance is the development of advanced characterization techniques.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a powerful tool to monitor evolution of the kinetics of a battery cell during cycling, as measurements can be performed without need of disassembly. Modifications such as symmetric cells have been used to gain precise insight into the impedance of individual electrodes [3,4], however these measurements require the disassembly and destruction of the original cells. An alternative approach was introduced by Solchenbach *et al.* [5] which requires the use of a lithiated gold wire as a micro-reference (GWRE) to investigate impedance evolution of individual electrodes at different state-of-charge (SOC). This cell setup as well as accurate data analysis can provide insightful information on a specific material's properties.

In this study, we used the finite length internal spherical diffusion model to approximate mass transfer impedance response down to a very low frequency (0.1 mHz) at spherical cathode particles. We demonstrated application of this model to the impedance response of lithium nickel manganese cobalt oxide ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, NMC111) in an NMC/graphite battery. To do this, we measured half-cell impedances with a GWRE and fitted the impedance spectra to the electrical equivalent model at distinct points during cycling: i) every ~5 or 10% state-of-charge gain of the first charge of the battery cell (up to a cut-off voltage of 4.2, 4.4 or 4.6 V *vs* Li/Li⁺), ii) every ~5 or 10% state-of-charge loss of the first discharge of the battery cell, iii) every ~5 or 10% state-of-charge gain of the 51st charge of the battery cell. We were able to observe the evolution of the charge transfer resistance and the double layer capacitance throughout the very first charge/discharge cycle and assess the difference in behavior when going to higher cut-off voltages. We also

determined the lithium ion diffusion coefficient (D_{Li^+}) into the spherical secondary NMC111 particles and assessed its evolution throughout cycling. This allowed us to further evaluate the phenomena occurring during the first charge/discharge cycle and compare them with the 51st cycle. Moreover, past studies have shown that dissolution of NMC materials at high voltages affects the Li^+ intercalation into NMC. Indeed, the dissolution of the cathode inevitably indicates that there are less Li^+ insertion sites. This also results in specific capacity attenuation [6]. Hence, our study will aim to calculate D_{Li^+} to assess the presence of this phenomena and other degradation mechanisms at different cut-off voltages.

The novelty of our approach lies in the application of finite-length internal spherical diffusion to impedance data to evaluate kinetic parameters as opposed to the linear diffusion model. Also, the approach with the GWRE enables to obtain deconvoluted impedance data which is crucial to evaluate the specific behavior of the cathode or anode materials rather than that of the battery cell as a whole. By recording the impedances of the very first and the 51st charge/discharge we also can pin-point critical changes in the particle's morphology and/or in its environment. Moreover, we will provide the experimental data, discuss the impedance model proposed, and finally analyse the different trends noticed during the first charge/discharge cycle at different cut-off voltages and their variation after a short cycling procedure.

2. Material and methods

2.1. Electrode preparation

Lithium nickel manganese cobalt oxide ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, NMC111) electrodes were prepared by mixing NMC111 (BASF SE, Germany), carbon black (Super C65, Timcal, Switzerland), and polyvinylidene difluoride (PVDF, Kynar, Arkema, France) in a mass ratio of 93:3:4 with N-methyl pyrrolidone (NMP, anhydrous, Sigma-Aldrich, Germany) in a planetary mixer (Thinky Corp., USA) at 2000 rpm for 5 min. The resulting ink was coated on aluminum foil (MTI Corporation, USA) using a doctor blade technique with an automatic coater and dried at 50 °C in a convection oven for at least 3 h. The final

NMC111 coating had a loading of $8.5 \text{ mg NMC111 cm}^{-2}$, and electrodes with a diameter of 11 mm were punched out (geometric surface area of 0.95 cm^2). Free-standing graphite electrodes were first prepared by mixing sodium carboxymethyl cellulose (CMC, Sigma-Aldrich, Germany) and water in a mass ratio of 1:25 in a planetary mixer at 2000 rpm for $2 \times 5 \text{ min}$. The resulting mixture was coated on copper foil (MTI Corporation, USA) with a $30 \text{ }\mu\text{m}$ doctor blade mounted on an automatic coater and dried at $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in a convection oven for at least 1 h. Meanwhile, graphite (T311, SGL Carbon GmbH, Germany) and PVDF in a mass ratio of 95:5 were mixed with NMP, following the same procedure used for NMC111 coatings. The graphite ink was doctor-blade coated on dry CMC-coated copper foil and dried in a convection oven at $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for at least 3 h. Then, pieces of the graphite electrodes were submerged in pure ethanol (95.0%, Sigma-Aldrich, Germany) and left to slightly evaporate for a few minutes at ambient air. The graphite coating was carefully slid off the CMC-coated copper current collector using tweezers. Free-standing graphite electrodes with a diameter of 11 mm were punched out, corresponding to a final loading of $5.4 \text{ mg graphite cm}^{-2}$. Both types of electrodes were dried under vacuum at $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ overnight and transferred to an Argon-filled glove box (MBraun, Germany) without exposure to air.

2.2. Cell assembly

T-cells (Swagelok, USA) with a gold wire micro-reference electrode (GWRE) were assembled with free-standing graphite compressed on metallic lithium (diameter 11 mm, thickness 0.45 mm, battery grade foil, 99.9%, Rockwood Lithium, USA) as anode, NMC111 as cathode, and two glass fiber sheets ($260 \text{ }\mu\text{m}$ thickness, glass microfiber filter, 691, VWR, Germany) as separators soaked with $60 \text{ }\mu\text{L}$ electrolyte. The standard electrolyte used was 1 M hexafluorophosphate (LiPF_6) in a mixture of ethylene carbonate (EC) and ethyl methyl carbonate (EMC) at a weight ratio of 3:7 ($<20 \text{ ppm H}_2\text{O}$, BASF SE, Germany). The GWRE was placed in between the glass fiber separators (the more detailed assembly procedure and a scheme of the modified T-cell design with GWRE can be found in Reference [5]). Cell assembly was made in an argon-filled glove box ($<0.1 \text{ ppm O}_2$ and H_2O , MBraun, Germany) and all cell parts were dried beforehand in a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ convection oven. Once assembled the GWRE was lithiated with a constant current of 150 nA for 1 h

at 25 °C (note that the amount of lithium needed for charging of the GWRE (1.5×10^{-4} mAh) is negligible as compared to the total capacity of the cathode (≈ 1.3 mAh)). This *in situ* lithiation forms a lithium-gold alloy with a stable potential of ≈ 0.31 V versus metallic lithium [5]. Artefact-free impedance spectra (i.e. the absence of inductive loops at low frequency) can be obtained with the micro-reference electrodes as long as the potential drift of the RE over the course of the impedance measurement is smaller than the chosen voltage amplitude [5,7].

2.3. Impedance measurements

To determine the effective D_{Li^+} as a function of SOC, the polycrystalline NMC111 electrode was first charged (electrochemically delithiated) at C/10 rate in +5 or +10% SOC steps each followed by an open circuit relaxation of 2 h, repeated until full charge was reached (see Fig. 1a). At each voltage step, i.e. after relaxation to open circuit voltage (OCV), potential controlled EIS measurements were conducted using amplitude of 5 mV in a frequency range of 100 kHz-0.1 mHz. These charging, relaxation and EIS steps were repeated until an upper cut-off of either 4.2, 4.4 or 4.6 V was reached. This protocol was carried out with a potentiostat (VMP 300, BioLogic, France) with the cells placed in a climatic chamber at a constant temperature of 25 °C. The same procedure was followed for the first discharge of the polycrystalline NMC111 electrode (electrochemically lithiated) every time -5 or -10% SOC was reached, down to a lower cut-off of 3.0 V (see Fig. 1b). After the first charge/discharge procedure, the cells were cycled 49 times at the rate of 1 C between 3.0 V and either 4.2, 4.4 or 4.6 V. After cycling, the same voltage steps and EIS measurement procedures used for the first cycle were used for the 51st cycle at the rate of C/10. Impedance parameters determined were presented per geometric surface area.

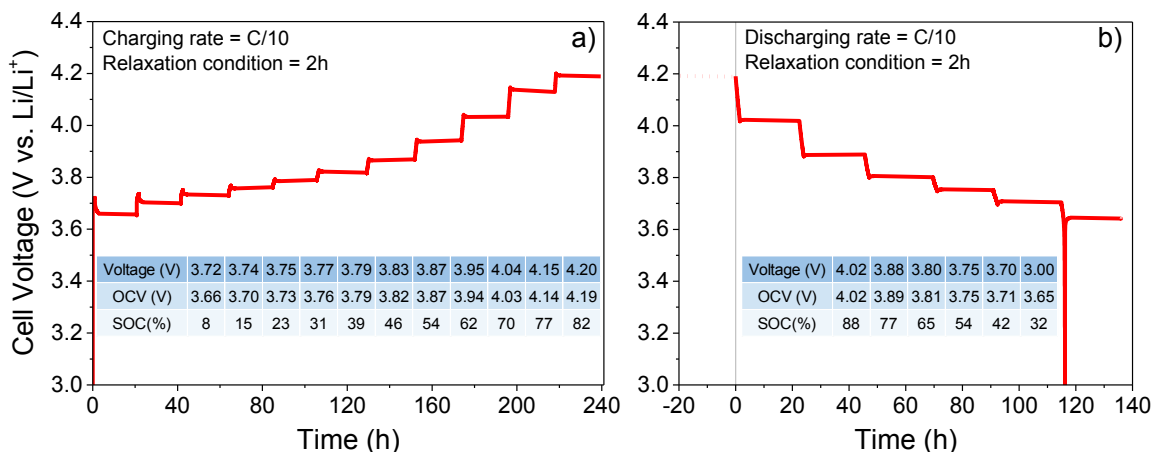


Fig. 1. Example of the test protocol for the a) charging process and b) discharge process of the Swagelok T-cell (NMC111 as cathode, free-standing graphite on metallic lithium as anode, and lithiated gold wire as micro-reference). The cells were galvanostatically step-charged or discharged to a desired approximate state-of-charge and held under open circuit conditions to reach a stationary voltage for EIS measurements. The inset table shows the voltage reached during each step, the relaxed OCV, and the corresponding SOC.

3. Results and discussion

3.1. Charge and discharge curves

To examine the effect of different operating conditions on the delithiation of the NMC111 secondary particles, NMC111/graphite (Li) batteries were assembled and tested with different upper cut-off voltages (4.2 V, 4.4 V and 4.6 V) at 25 °C. Fig. 2. shows an example of the charge/discharge curves of the batteries during a) the first cycle and b) after 50 cycles. From the first cycle (at C/10 and 25 °C) followed by 49 fast cycles (at 1C and 25 °C), the capacity drops from $\sim 131 \text{ mAh g}_{\text{NMC}}^{-1}$ to $\sim 123 \text{ mAh g}_{\text{NMC}}^{-1}$, $\sim 164 \text{ mAh g}_{\text{NMC}}^{-1}$ to $\sim 140 \text{ mAh g}_{\text{NMC}}^{-1}$ and $\sim 181 \text{ mAh g}_{\text{NMC}}^{-1}$ to $\sim 148 \text{ mAh g}_{\text{NMC}}^{-1}$ for cut-off voltages of 4.2, 4.4 and 4.6 V respectively. As shown in our results and in literature, higher cut-off potentials yield substantially higher initial NMC capacities [8–10]. However, the cells cycled up to 4.6 V led to a larger capacity decrease, which is also in agreement with previous reports in the literature [8,11,12]. The higher the cut-off voltages and temperatures, the more accelerated undesired side reactions become. Some of these may

include active lithium loss through anode SEI growth triggered by transition metal dissolution, enhanced electrolyte oxidation due to the restricted anodic stability of carbonate-based electrolytes and/or changes in the surface structure of NMC [13–16]. Thereafter, even though increasing the cut-off voltage of NMC lithium ion cells gives access to higher specific capacities from the cathode, the lifetime of these cells drastically decreases.

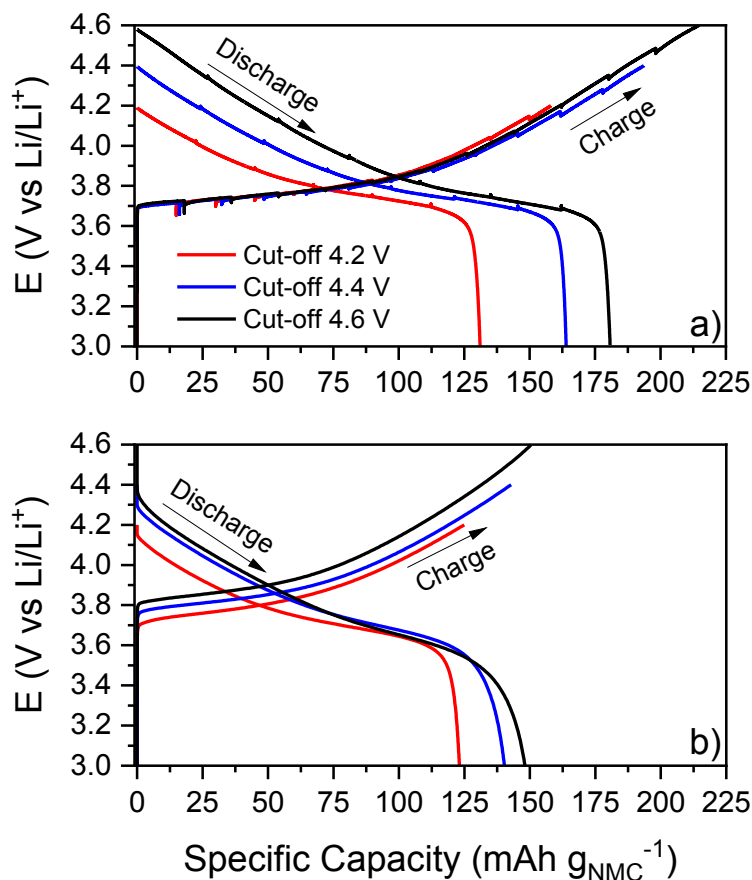


Fig. 2. a) First charge/discharge curves at C/10 and b) 50th charge/discharge curves at 1C of the NMC111 cells with cut-off voltages of either 4.2 (red line), 4.4 (blue line) or 4.6 V (black line). The small potential drops/peaks seen in the first cycle correspond to the relaxation of the cell before EIS measurements.

3.2. Analysis of impedance measurements

The electrochemical equivalent circuit for the cathode consists of the solution resistance R_s , the contact impedance between aluminum current collector and the electrode [17] represented as a parallel connection of the resistance, R_c , and capacitance, C_c , in series with the double layer capacitance, C_{dl} , in parallel with the charge transfer resistance, R_{ct} , and mass transfer impedance, Z_{ws} (see Fig. 3). To obtain good fits the capacitances were replaced by the constant phase element, T , defined as [18]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^\phi} \quad (1)$$

where T is the capacitance parameter in $F\ cm^{-2}\ s^{\phi-1}$ and ϕ is the constant phase exponent. Importance of all the parameters was studied using F and t tests [16].

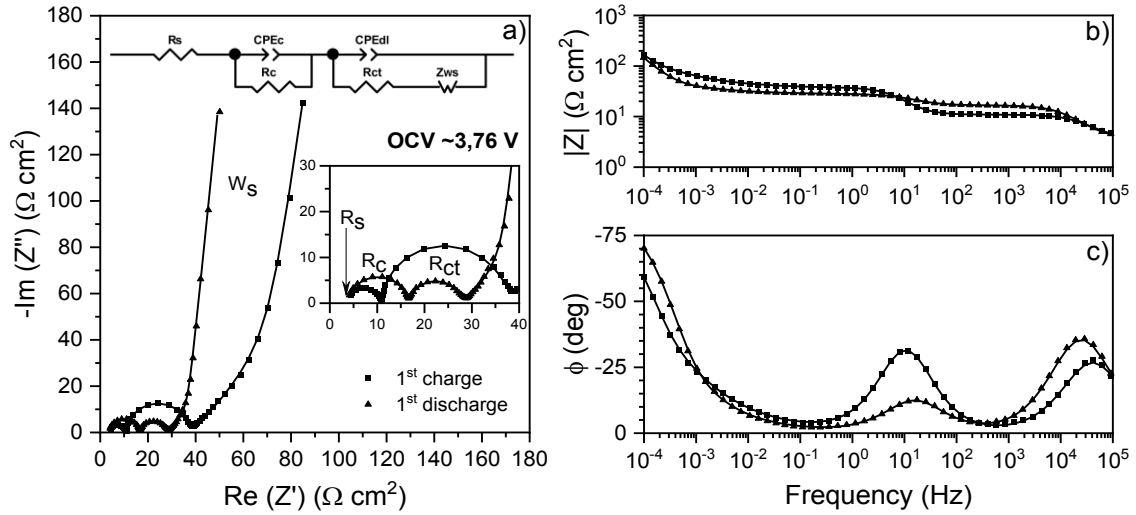


Fig. 3. Example of the NMC111 electrode impedance data during the first charge (squares) and discharge (triangles) at a stationary potential of $\sim 3.76\ \text{V}$ and their corresponding approximations (lines) using the equivalent circuit shown. Both a) Nyquist plot and b-c) Bode plots are displayed. Inset in a) shows high frequency part of impedance spectra.

The mass transfer impedance, Z_{ws} , consists of both the mass transfer of Li^+ in the solution and its intercalation in NMC secondary particles. However, because the diffusion coefficient in solution is much larger than that in the solid material ($\sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [19] $\gg \sim 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [19–21]) its impedance is much smaller and might be neglected. Therefore, only mass transfer inside the NMC particles is considered in our study. Finite length linear diffusion can be used for homogenous materials, e.g. hydrogen diffusion in Pd [22]. However, in our study, the electroactive material consists of secondary particles (see Fig. 4). Such particles were assumed to be spherical and lithium diffusion inside these particles is hence described by the finite length internal spherical diffusion impedance model. This impedance might be expressed as [18,23]:

$$Z_{ws} = \frac{\sigma' r_0}{\sqrt{D_{\text{Li}^+}}} \frac{1}{\left(r_0 \sqrt{\frac{j\omega}{D_{\text{Li}^+}}} \right)^{\phi_w} \coth \left(r_0 \sqrt{\frac{j\omega}{D_{\text{Li}^+}}} \right)^{\phi_w} - 1} \quad (2)$$

where r_0 is the particle radius, σ' is the mass transfer coefficient, D_{Li^+} is the lithium diffusion coefficient, and ϕ_w is the CPE exponent for diffusion. This equation might be rearranged into a simpler form:

$$Z_{wsph} = A \frac{1}{\left(B \sqrt{j\omega} \right)^{\phi_w} \coth \left(B \sqrt{j\omega} \right)^{\phi_w} - 1} \quad (3)$$

with

$$A = \frac{\sigma' r_0}{\sqrt{D_{\text{Li}^+}}} = \sigma' B \quad \text{and} \quad B = \frac{r_0}{\sqrt{D_{\text{Li}^+}}} \quad (4)$$

Parameters A and B are determined from the approximation of the EIS spectra. It can be noticed that the parameter B is independent of the total electrode surface area and can simply lead to the determination of the lithium diffusion coefficient. Therefore, as shown below in section 3.4, it was not necessary to evaluate the values of surface area and/or

molar volume of the cathode electrodes studied. Moreover, please note that A is in function of electrochemically accessible surface area which is not the surface area that is commonly determined with BET analysis. At low frequencies that is for small arguments x the term $1/[x \coth(x) - 1] \approx 1/5 + 3/x^2$ and equation (3) reduces to a simple connection of resistance and CPE element:

$$Z_{Ws} = R_W + \frac{1}{(j\omega)^{\phi_W} T_W} \quad (5)$$

where

$$R_W = \frac{A}{5} = \frac{\sigma' r_0}{5 \sqrt{D_{Li^+}}} \quad \text{and} \quad T_W = \frac{3\sigma' D_{Li^+}^{\phi_W - 1/2}}{r_0^{2\phi_W - 1}} \quad (6)$$

For $\phi_W = 1$, T_W becomes pure capacitance C_W :

$$C_W = \frac{3\sigma' D_{Li^+}^{1/2}}{r_0} \quad (7)$$

The finite-length internal spherical diffusion impedance model approximates well the experimental results shown in Fig. 3. At high frequencies the mass transfer impedance is depicted as a 45° straight line. This part corresponds to the semi-infinite diffusion where the diffusion layer thickness is much smaller than the sphere radius, i.e. mass transfer behaves as semi-infinite. At lower frequencies a more vertical line appears when the diffusion arrives at the particle's center and cannot proceed any further. In this part the diffusion layer thickness is much larger than the sphere radius [18].

A schematic representation of the electrochemical equivalent circuit applied to our system is shown in Fig. 4, where the blue spheres represent the NMC111 secondary particles and the black ones represent the conductive carbon added to the cathode mixture. The left part of the figure shows the R_c - CPE_c loop that is the contact resistance and capacitance resulting from the aluminum current collector and cathode electrode interface.

The contact resistance, R_c , increases from $\approx 10 \Omega \text{ cm}^2$ initially to $\approx 20 \Omega \text{ cm}^2$ for a cut-off potential of 4.2 V, from $\approx 6 \Omega \text{ cm}^2$ to $\approx 17 \Omega \text{ cm}^2$ for a cut-off potential of 4.4 V and from $\approx 10 \Omega \text{ cm}^2$ to $\approx 41 \Omega \text{ cm}^2$ for a cut-off potential of 4.6 V, each after 49 cycles at 1C at 25 °C. Note that the electrodes were not compressed prior to cell assembly so as to not "pre-crack" the NMC secondary particles before the cycling procedure. This would explain why the initial contact resistance is higher than expected for the cathode electrode. The increase in contact resistance could be a result of the delamination of the NMC electrode from the current collector due to the cycling procedure [7,24]. The contact, double layer and diffusion constant phase element exponents were determined from the analysis of the impedance data. These values are related to the deviation from the pure capacitive behavior, i.e. line at 90° , by an angle $\alpha = 90^\circ - \varphi$ [18]. Thereby, the contact CPE exponent was smaller at lower potentials (< 0.7) and larger at high potential (in between ~ 0.80 and ~ 0.95). The contact capacitance values were in between ~ 0.1 and $\sim 1.2 \mu\text{F cm}^{-2}$.

The right part of the figure shows a polycrystalline NMC111 spherical particle, namely a secondary particle of $9 \mu\text{m}$ in diameter consisting of multiple primary particles of varying shape and size. The lithium ion diffusion is represented as it enters in the secondary particle at r_0 and reaches the center of the particle at $r = 0$.

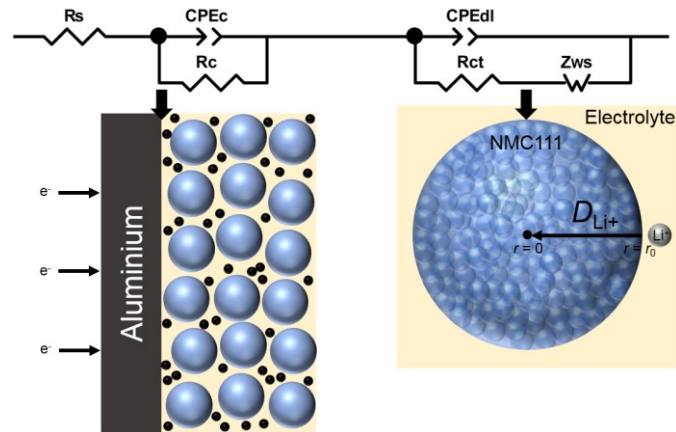


Fig. 4. Schematic representation of the lithium diffusion inside a NMC111 secondary particle of median radius $\tilde{r} = 4.5 \mu\text{m}$ and the electrochemical equivalent circuit used to approximate the impedance data. (For interpretation of the references to color in this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

The impedance profile evolution of the NMC111 throughout the first charge/discharge cycle to 4.2 V and then down to 3.0 V can be seen in Fig. 5. At first, at about 3.7 V, the charge transfer resistance and capacitance are the largest and they slowly decrease when going towards higher potentials. In other words, the more charged the cathode is (more delithiated), the smaller the charge transfer resistance and capacitance become. Furthermore, at ~40% SOC (~3.8 V) the Warburg element reaches the reflective boundary, which can be observed by a vertical line at lower frequencies. When carrying out the opposite procedure down to 3.0 V the stationary (relaxed) potential approached 3.63 V, and the charge transfer parameters increased back but reached lower values as compared to those at the same potentials during the first charge. The same tendencies were observed for upper cut-off voltages of 4.4 and 4.6 V.

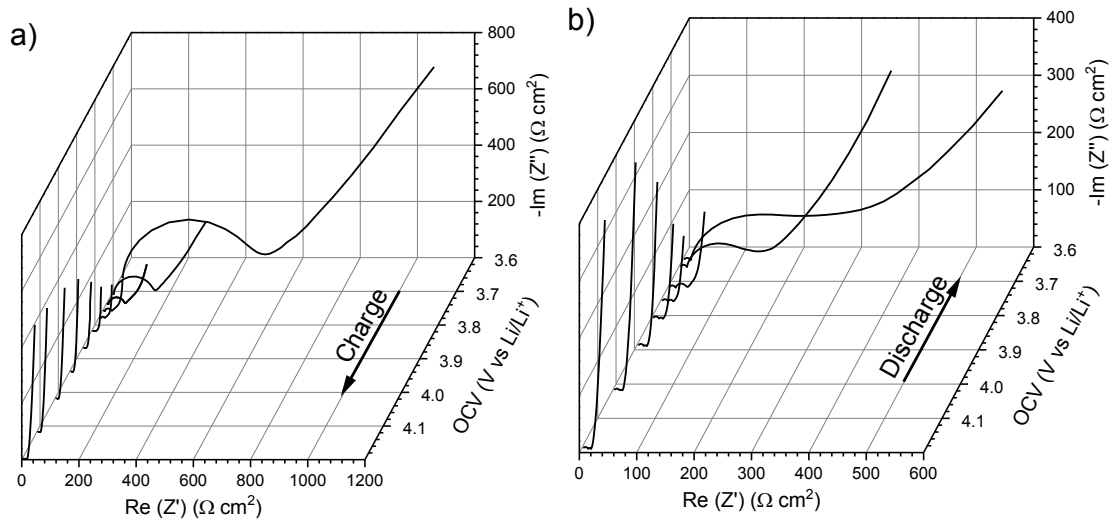


Fig. 5. Evolution of the impedance spectroscopy data of the NMC cathode at the first a) charge and b) discharge to an upper cut-off voltage of 4.2 V and a lower cut-off voltage of 3.0 V vs Li/Li⁺.

3.3. Double layer capacitance and charge transfer resistance

The application of the finite-length internal spherical diffusion impedance model to the impedance data allowed to determine the charge transfer resistance, R_{ct} , and the average double layer capacitance, C_{dl} . The latter was obtained using equation derived from Ref. [18] and based on Brug *et al.* theory [25]:

$$C_{dl} = T_{dl}^{1/\phi_{dl}} \left(\frac{1}{R_s + R_c} + \frac{1}{R_{ct}} \right)^{1-1/\phi_{dl}} \quad (8)$$

where T_{dl} , ϕ_{dl} and R_s are the double layer capacitance parameter, the double layer CPE exponent, and the ionic resistance of the separator and solution, respectively. The dependence of R_{ct} and C_{dl} on the OCV is presented in Fig. 6 for different cut-off voltages. For 4.2 V cut-off potential the double layer capacitance changes from $\sim 1.5 \text{ mF cm}^{-2}$ during the first charge to $\sim 1.2 \text{ mF cm}^{-2}$ during first discharge and to $\sim 1 \text{ mF cm}^{-2}$ after 50 cycles. For the cut-off of 4.4 V, capacitance of the first charge and discharge are similar $\sim 1.2 \text{ mF cm}^{-2}$ and larger during 51st charge, $\sim 1.5 \text{ mF cm}^{-2}$. Finally, for cut-off of 4.6 V during the first charge C_{dl} is $\sim 1.2 \text{ mF cm}^{-2}$, during the first discharge is smaller $\sim 0.4 \text{ mF cm}^{-2}$ but becomes $\sim 1.3 \text{ mF cm}^{-2}$ during the 51st charge. Further microscopy analysis could provide insight on the change in C_{dl} for the first discharge after charging to 4.6 V. For cut-off of 4.2 V it decreases after 51 cycles while for higher cut-off potentials C_{dl} after 51 cycles is the largest. Except of the first discharge at cut-off of 4.6 V the double layer capacitance does not change much and is between 1 and 1.5 mF cm^{-2} . As C_{dl} is proportional to the real surface area a significant increase in this parameter would indicate increase of the real surface area due to particles deterioration. Therefore, because only a small change of $\sim 50\%$ in C_{dl} is observed, there is no significant particle deterioration after 50 cycles. Moreover, the double layer constant phase element exponent was in between ~ 0.65 and ~ 0.99 .

The mechanism of Li^+ intercalation is formally similar to the hydrogen direct absorption reaction on palladium [18]. Hence, the charge transfer resistance depends strongly on the open circuit voltage. i.e. % SOC. Charge transfer resistance vary by two orders of

magnitude which agrees with the previous literature [20] and forms a U-shape curve. At low OCV, R_{ct} is at its highest value, which then drastically decreases until ~ 3.8 V. At this voltage R_{ct} is roughly stable until 4.2 V is reached where an increase in R_{ct} is observed. At less positive potentials for the first charging cycle the slope $dE / d \log R_{ct} \sim -0.088 \text{ V dec}^{-1}$, see Fig. 7, which is smaller than the theoretically predicted value of $-0.118 \text{ V dec}^{-1}$ for kinetically controlled process probably due to lateral interaction between Li^+ ions [18]. The charge transfer resistance for the cut-off potential to 4.2 V only shows an increase after 50 cycles of 3 times. In comparison, limiting cut-off voltage of 4.4 V exhibit a higher increase of about one order of magnitude and for 4.6 V cut-off voltage of more than one order of magnitude. Hence, at potentials higher than 4.2 V undesirable side reactions induce rapid increase of the charge transfer resistance.

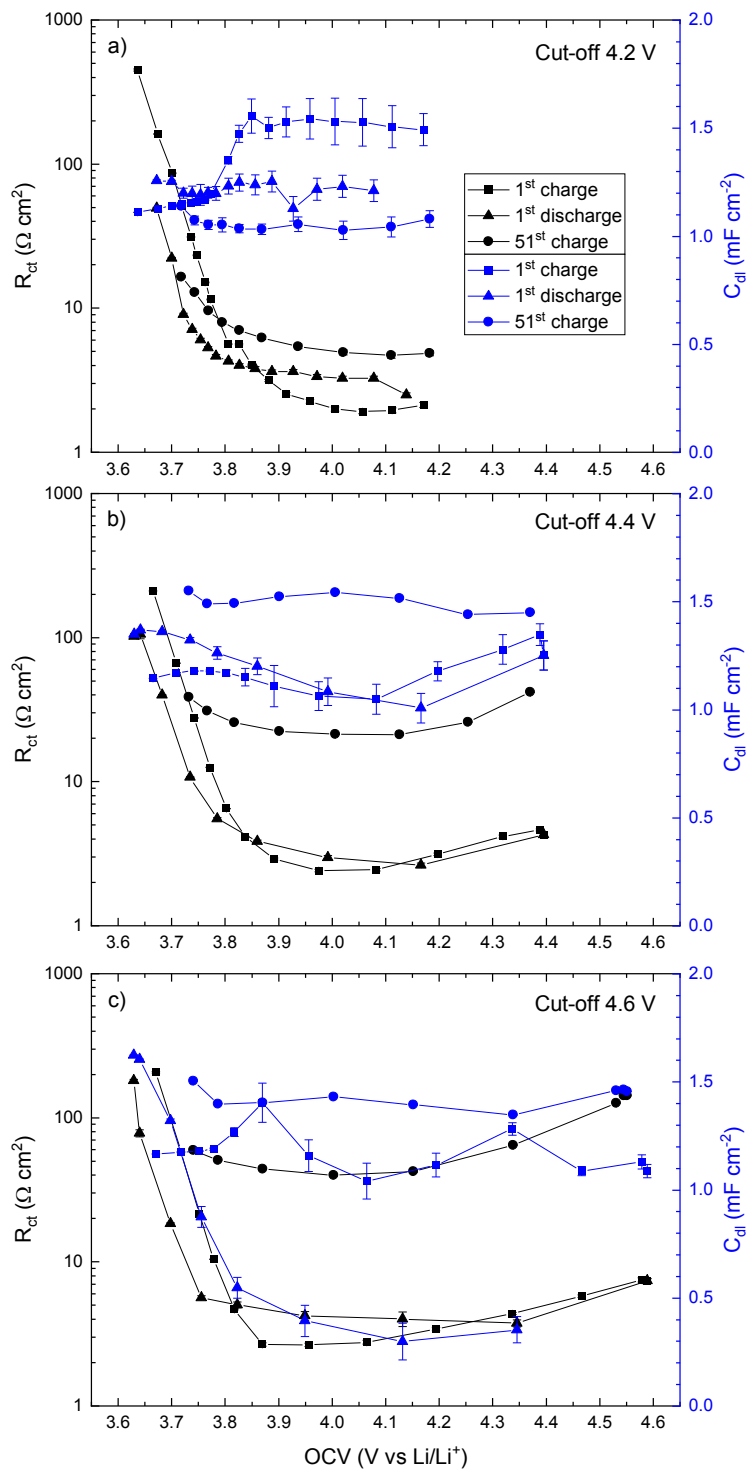


Fig. 6. Evolution of the charge transfer resistance (black symbols, left axis) and the double layer capacitance (blue symbols, right axis) at different cycling steps for cut-off voltages of a) 4.2 V, b) 4.4 V and c) 4.6 V vs Li/Li^+ .

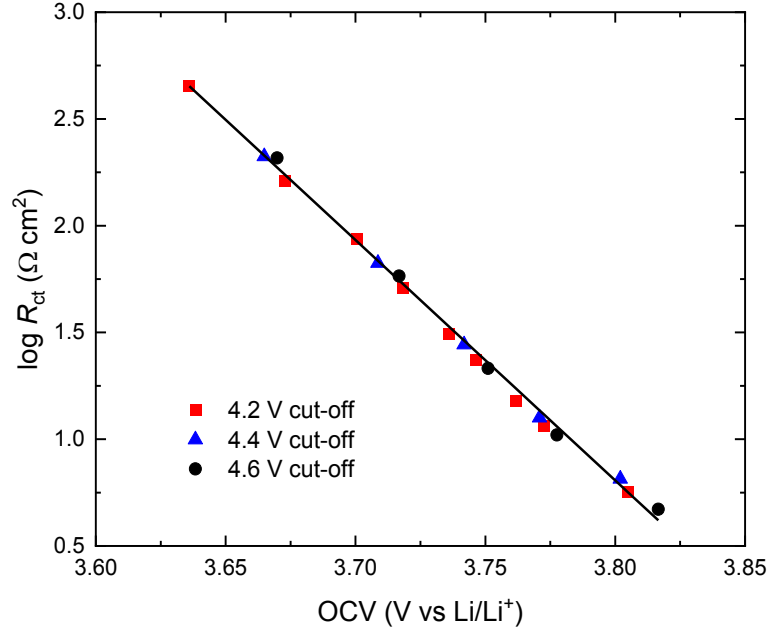


Fig. 7. Dependence of the logarithmic charge transfer resistance on the open circuit voltage at small state-of-charge for the first charge.

3.4. Lithium diffusion coefficient

Using the finite-length internal spherical diffusion impedance model the parameters obtained from the approximations allowed us to estimate the lithium ion diffusion coefficient, D_{Li^+} , using equation [18]:

$$D_{\text{Li}^+} = \left(\frac{r_0}{B} \right)^2 \quad (9)$$

For this purpose, the particle radius, r_0 , is the median value of 4.5 μm , and B parameter, which is independent of the total electrode surface area, is determined at each potential. It must be noticed that at potentials from 3.60 to 3.75 V the reflective boundary was not reached at the lowest frequencies of the respective impedance spectra (as shown in Fig. 5). Moreover, the diffusion constant phase element exponent in this potential range was small, i.e. <0.7 , in comparison to potentials higher than 3.75 V where this value was ~ 0.9 . Hence, approximation of the Warburg element in this potential range was not as good as at higher

potentials, and D_{Li^+} values determined from it may not be precise. Smaller particle size or carrying impedance measurements at even lower frequencies would have been necessary at this low potential range to observe the reflective boundary. Since the measurement time was already taking > 12 h for each potential step and because we were mainly interested in the phenomena happening at above 4.0 V, we did not change the lowest frequency. The values calculated at this low potential range are therefore not shown in the following results.

Evolution of the calculated D_{Li^+} at the open circuit voltage at which the impedance measurements were carried is shown in Fig. 8 and 9. In the first one D_{Li^+} is depicted at either a) the first charge, b) the first discharge or c) the 51st charge. When first assembled, at 3.7 V, the D_{Li^+} is $\sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Then, the logarithm of the diffusion coefficient increases linearly with potential until ~ 3.9 V where it reaches a plateau at $\sim 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. The latter value is constant until ~ 4.4 V, where after D_{Li^+} slightly decreases. The diffusion coefficients for the first charge are identical for three cut-off potentials.

The first discharge curves show the same tendencies as described above for the first charge, which indicates that the phenomena that induced the slight drop in D_{Li^+} for the 4.6 V cut-off potential did not have a significant impact on D_{Li^+} during the first discharge.

Such reversible changes in D_{Li^+} might be related to the changes of the nature of the electrode material with the state of charge. When it reaches a more and more discharged state the diffusion coefficient decreases with potential but stays larger and constant for higher SOC values (higher potentials).

However, after 49 cycles at 1C (shown in Fig. 8c) diffusion coefficients decrease for larger cut-off potentials although they are similar close to 3.7 V and of a larger value than for the first cycle at the same lowest potential. In this case, the highest D_{Li^+} is reached for the 4.2 V cut-off potential, followed by 4.4 V and lastly 4.6 V. This decrease in D_{Li^+}

indicates that some undesirable phenomena happened above 4.4 V which alter the diffusion path of the lithium ion and therefore decrease of D_{Li^+} .

Evolution of the lithium ion diffusion coefficient is also depicted according to the cut-off potentials. Indeed, in Fig. 9, D_{Li^+} is shown at three cut-off potentials. As previously noticed in Fig. 8, there are no significant changes in D_{Li^+} when setting the cut-off potential at 4.2 V, and the evolution of D_{Li^+} depending on OCV follows the same profile as described above. Nevertheless, significant differences between the first charge/discharge evolution of D_{Li^+} and the one at the 51st charge is observed for the 4.4 V cut-off. Similar changes are observed for the 4.6 V cut-off, with an even more drastic decrease of D_{Li^+} at higher potentials. This further indicates that undesirable changes in diffusion path happen after a few cycling procedures even at minimum cut-off potential of 4.4 V which alters the capacity retention and overall cell performance.

As shown in literature, NMC111/graphite cells cycled to a upper cut-off voltage of 4.6 V at 25 °C undergo a so-called “rapid rollover capacity loss” [26]. This capacity loss is mostly ascribed to a loss of active lithium and transition metal dissolution [27]. Hence, structural stresses in the NMC lattice could explain why the D_{Li^+} decreases faster at higher cut-off voltages. Moreover, Jung and. al. demonstrated by On-line Electrochemical Mass Spectrometry (OEMS) that oxygen is released from the NMC111 lattice yielding an oxygen depleted surface layer of up to ~15 nm [11]. They also shown that the oxygen release, for NMC111, happens at ~4.57 V, which could also explain the faster decrease in D_{Li^+} when cycling to higher potentials. Indeed, the formation of a disordered spinel or rock-salt type layer at the surface of the NMC particles would alter the diffusion path of the lithium ions to the center of the sphere [28].

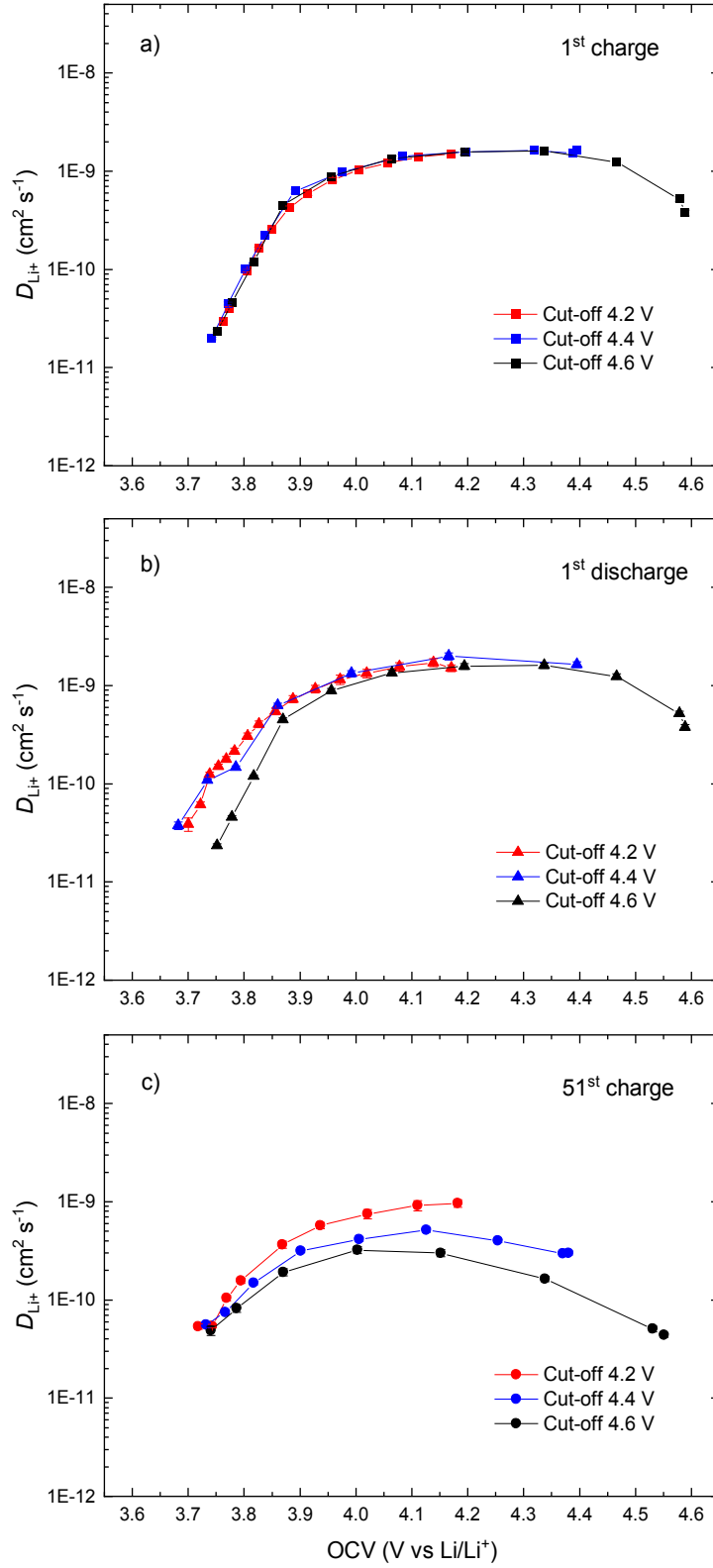


Fig. 8. Evolution of the lithium ion diffusion coefficient at different cut-off voltages for a) the first charge, b) the first discharge and c) the 51st charge.

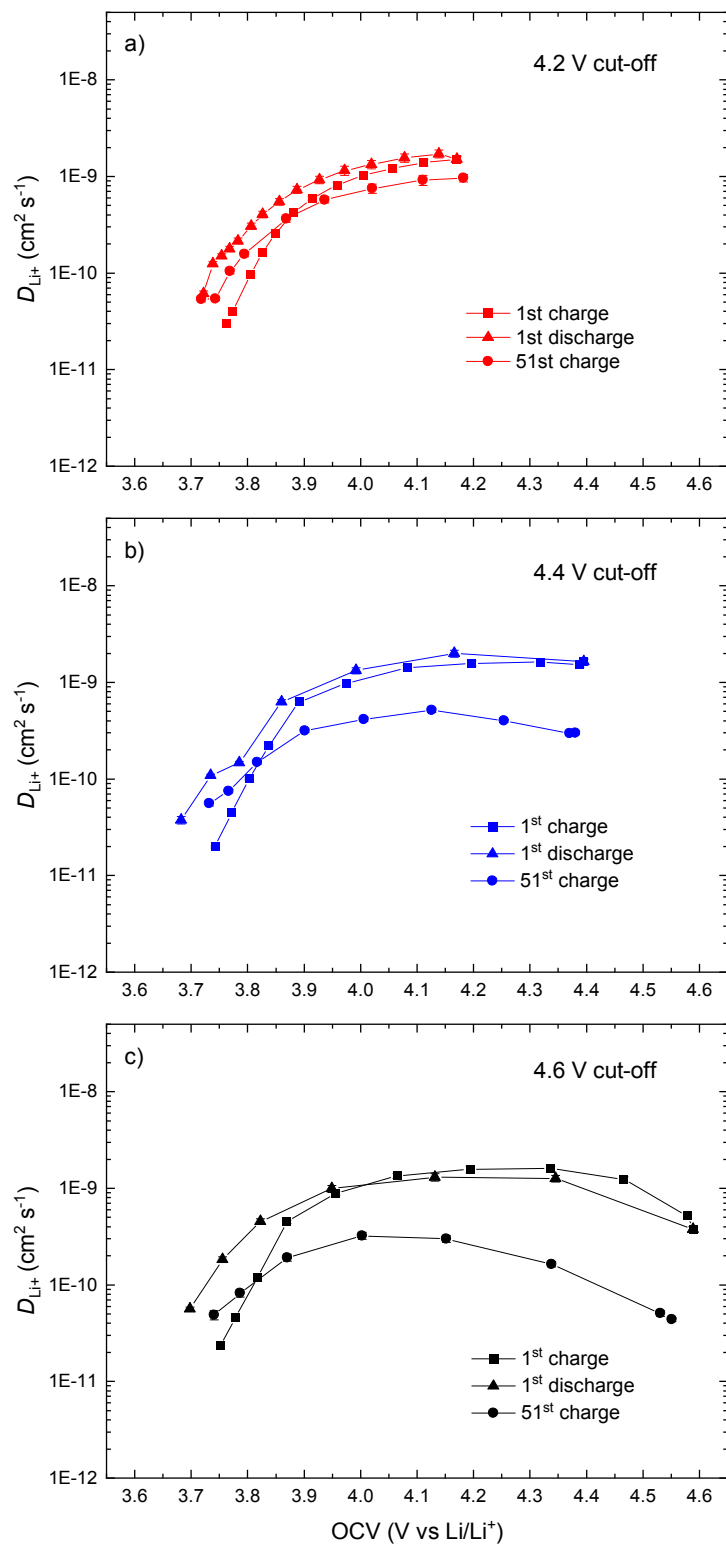


Fig. 9. Evolution of the lithium ion diffusion coefficient at different cycling steps for cut-off voltages of a) 4.2 V, b) 4.4 V and c) 4.6 V vs Li/Li^+ .

Conclusions

Use of the impedance model containing finite-length internal spherical diffusion impedance allowed for the determination of the double layer capacitance, charge transfer resistance, and Li^+ diffusion coefficient in NMC111 during battery cycling. Double layer capacitance did not change drastically therefore it was shown that there was no important embrittlement of the particles and/or formation of smaller particles during cycling. The charge transfer resistance strongly depended on potential and formed a U-type curve. After intensive cycling increase of R_{ct} was observed which might be related to surface layer deterioration of the NMC particle.

Lithium ion diffusion coefficient was shown to be potential dependent at lower voltages where the electrode was charged with Li^+ but was constant at larger voltages. Moreover, a slower diffusion of lithium ions was observed after cycling, and especially for larger cut-off voltages. Further analysis would be necessary to assign this observation to either the loss of active lithium, transition metal dissolution, and/or oxygen depletion in the surface layer [8,11,27,28].

It should also be noticed that the only experimentally measured parameter was B and our calculations assumed one median value of r_0 . In reality, there is a certain distribution of the particle radiuses. These assumptions could lead to biased results of D_{Li^+} and thus further research should be carried out on spherical cathode materials with different radius and/or known to not undergo physical deterioration through cycling in order to further assess the model parameters. However, our study has demonstrated the promising use of the impedance modeling to better understand diffusion of lithium ions into cathode particles and its ageing. A correct evaluation of D_{Li^+} would be helpful in studying aging of battery cells of various materials.

Acknowledgment

This work was financially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). Valérie Charbonneau acknowledges the fellowships by Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT), the Ministry of International Relations and La Francophonie and Mitacs. Ph.D. student Robert Morasch, Prof. Dr. Hubert A. Gasteiger, Dr. Bharatkumar Suthar and Dr. Daniel Pritzl are also acknowledged for helpful discussions and insight during an internship at Technical University Munich (Chair of Technical Electrochemistry).

References

- [1] T. Nagaura, K. Tozawa, Lithium ion rechargeable battery, *Prog. Batter. Solar Cells.* 9 (1990) p. 209.
- [2] M. Bini, D. Capsoni, S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, Rechargeable lithium batteries: key scientific and technological challenges, *Recharg. Lithium Batter.* (2015) pp.1–17. doi:10.1016/B978-1-78242-090-3.00001-8.
- [3] R. Petibon, C.P. Aiken, N.N. Sinha, J.C. Burns, H. Ye, C.M. VanElzen, G. Jain, S. Trussler, J.R. Dahn, Study of electrolyte additives using electrochemical impedance spectroscopy on symmetric cells, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2012) pp. A117–A124. doi:10.1149/2.005302jes.
- [4] T. Momma, T. Yokoshima, H. Nara, Y. Gima, T. Osaka, Distinction of impedance responses of Li-ion batteries for individual electrodes using symmetric cells, *Electrochim. Acta.* 131 (2014) pp. 195–201. doi:10.1016/j.electacta.2014.01.091.
- [5] S. Solchenbach, D. Pritzl, E.J.Y. Kong, J. Landesfeind, H.A. Gasteiger, A gold micro-reference electrode for impedance and potential measurements in lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) pp. A2265–A2272. doi:10.1149/2.0581610jes.
- [6] T. Li, X.-Z. Yuan, Lei Zhang, D. Song, K. Shi, C. Bock, Degradation mechanisms and mitigation strategies of nickel-rich NMC-based lithium-ion batteries, *Electrochem. Energy Rev.* 1 (2019) p.3. doi:10.1007/s41918-019-00053-3.

- [7] J. Landesfeind, D. Pritzl, H.A. Gasteiger, An analysis protocol for three-electrode Li-Ion battery impedance spectra: part I. Analysis of a high-voltage positive electrode, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) pp. A1773–A1783. doi:10.1149/2.0131709jes.
- [8] I. Buchberger, S. Seidlmayer, A. Pokharel, M. Piana, J. Hattendorff, P. Kudejova, R. Gilles, H.A. Gasteiger, Aging analysis of graphite/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Cells Using XRD, PGAA, and AC impedance, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) pp. A2737–A2746. doi:10.1149/2.0721514jes.
- [9] H. Zheng, Q. Sun, G. Liu, X. Song, V.S. Battaglia, Correlation between dissolution behavior and electrochemical cycling performance for LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂-based cells, *J. Power Sources.* 207 (2012) pp. 134–140. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.01.122.
- [10] J. Choi, A. Manthiram, Role of chemical and structural stabilities on the electrochemical properties of layered LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) pp. A1714–A1718. doi:10.1149/1.1954927.
- [11] R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, H.A. Gasteiger, Oxygen release and its effect on the cycling stability of LiNi_xMn_yCo_zO₂ (NMC) cathode materials for Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) pp. A1361–A1377. doi:10.1149/2.0021707jes.
- [12] S.-K. Jung, H. Gwon, J. Hong, K.-Y. Park, D.-H. Seo, H. Kim, J. Hyun, W. Yang, K. Kang, Understanding the degradation mechanisms of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode material in lithium ion batteries, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) p. 1300787. doi:10.1002/aenm.201300787.
- [13] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) pp. 4303–4418. doi:10.1021/cr030203g.
- [14] J.A. Gilbert, I.A. Shkrob, D.P. Abraham, Transition metal dissolution, ion migration, electrocatalytic reduction and capacity loss in lithium-ion full cells, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) pp. A389–A399. doi:10.1149/2.1111702jes.
- [15] A. Jarry, S. Gottis, Y.-S. Yu, J. Roque-Rosell, C. Kim, J. Cabana, J. Kerr, R. Kostecki, The formation mechanism of fluorescent metal complexes at the Li_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-δ}/carbonate ester electrolyte interface, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) pp. 3533–3539. doi:10.1021/ja5116698.

- [16] L.S. Kanevskii, V.S. Dubasova, Degradation of lithium-ion batteries and how to fight it: a review, *Russ. J. Electrochem.* 1 (16) (2004). doi:10.1007/pl00022096.
- [17] D. Pritzl, A.E. Bumberger, M. Wetjen, J. Landesfeind, S. Solchenbach, H.A. Gasteiger, Identifying contact resistances in high-voltage cathodes by impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) pp. A582–A590. doi:10.1149/2.0451904jes.
- [18] A. Lasia, *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*, Springer, 2014. doi:10.1007/978-1-4614-8933-7.
- [19] A. Ehrl, J. Landesfeind, W.A. Wall, H.A. Gasteiger, Determination of transport parameters in liquid binary electrolytes: part II. Transference number, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) pp. A2716–A2731. doi:10.1149/2.1681712jes.
- [20] P.-C. Tsai, B. Wen, M. Wolfman, M.-J. Choe, M.S. Pan, L. Su, K. Thornton, J. Cabana, Y.-M. Chiang, Single-particle measurements of electrochemical kinetics in NMC and NCA cathodes for Li-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) pp. 860–871. doi:10.1039/c8ee00001h.
- [21] R. Amin, Y.-M. Chiang, Characterization of electronic and ionic transport in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC333) and $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$ (NMC523) as a function of Li content, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) pp. A1512–A1517. doi:10.1149/2.0131608jes.
- [22] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, Investigation of hydrogen adsorption and absorption in palladium thin films III. Impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004)
- [23] L.O. Valøen, A. Lasia, J.O. Jensen, R. Tunold, The electrochemical impedance of metal hydride electrodes, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) pp. 2871–2884. doi:10.1016/S0013-4686(02)00143-3.
- [24] V. Ovejas, A. Cuadras, Impedance characterization of an LCO-NMC/graphite cell: ohmic conduction, SEI transport and charge-transfer phenomenon, *Batteries.* 4 (2018) p. 43. doi:10.3390/batteries4030043.
- [25] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) pp. 275–295. doi:10.1016/S0022-0728(84)80324-1.

- [26] J.C. Burns, A. Kassam, N.N. Sinha, L.E. Downie, L. Solnickova, B.M. Way, J.R. Dahn, Predicting and extending the lifetime of Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) pp. A1451–A1456. doi:10.1149/2.060309jes.
- [27] C. Zhan, T. Wu, J. Lu, K. Amine, Dissolution, migration, and deposition of transition metal ions in Li-ion batteries exemplified by Mn-based cathodes-a critical review, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) p. 243. doi:10.1039/c7ee03122j.
- [28] B. Strehle, K. Kleiner, R. Jung, F. Chesneau, M. Mendez, H.A. Gasteiger, M. Piana, The role of oxygen release from Li- and Mn-rich layered oxides during the first cycles investigated by on-Line Electrochemical Mass Spectrometry, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A400–A406. doi:10.1149/2.1001702jes.

CHAPITRE 4. SYNTHÈSE DE MONOCRISTAUX DE $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ PAR CO-PRÉCIPITATION

La synthèse de monocristaux de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ a été effectuée par co-précipitation dans un réacteur à agitation constante. Le protocole de celle-ci est décrit à la section 2.1 du chapitre 2 de ce document. Les résultats présentés sont préliminaires, c'est-à-dire que davantage d'optimisation et de caractérisation seraient nécessaires afin d'obtenir un matériau monocristallin de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ qui a une structure monocristalline définie et une bonne capacité électrochimique.

4.1. Caractérisation physique du précurseur et du produit final

Les poudres synthétisées de précurseur ($\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$) et de produit final ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$) ont été caractérisées par MEB-FEG, EDS et par DRX.

- Précurseur $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$

Une image MEB-FEB du précurseur est affichée à la Figure 23a. La poudre obtenue est sous forme d'amas $\sim 5 \mu\text{m}$ qui eux-mêmes contiennent plusieurs petites particules sphériques $\sim 100 \text{ nm}$. En comparaison avec la poudre synthétisée par Dahn *et al.* (21) affichée à la Figure 23b, celle-ci est également composée de plusieurs amas $\sim 5 \mu\text{m}$, cependant ceux-ci sont plutôt constitués de plusieurs particules en forme de bâtonnets $\sim 1 \mu\text{m}$. De plus, afin d'effectuer la synthèse de monocristaux plus dense, ce même groupe de recherche utilise plutôt un précurseur de grande taille, c'est-à-dire $\sim 10 \mu\text{m}$. Un précurseur de cette taille peut être obtenu en ajustant le pH et la vitesse d'agitation durant la synthèse par co-précipitation. En effet, comme affiché à la Figure 24, afin d'obtenir une densité maximale d'environ 1 g cm^{-3} , le pH de la réaction doit être $\geq 9,6$ et $\leq 10,2$. Les valeurs de pH requises pour la croissance d'hydroxyde sphérique varient, car la plage de pH à laquelle la coordination avec l'ammoniac se produit est différente pour le nickel, le manganèse et le cobalt. La croissance des particules sphériques est due à l'augmentation de la solubilité de l'hydroxyde métallique en présence d'ammoniac aqueux. La croissance des particules

sphériques en présence d'ammoniac s'effectue par un mécanisme de dissolution-recristallisation (19).

Dans le réacteur à agitation constante utilisé par Dahn *et al.*, un système automatique d'ajustement du pH est utilisé durant toute la réaction. Cependant, un tel système n'était pas disponible dans notre laboratoire. Un débit continu de NaOH 2,85 M a plutôt été injecté, selon la vitesse prédite de la réaction de co-précipitation. De plus, il n'était pas possible d'évaluer le pH durant la réaction, car celle-ci devait s'effectuer sous atmosphère inerte et ouvrir le réacteur pour prendre une mesure de pH aurait introduit de l'oxygène atmosphérique. L'acquisition d'un contrôleur automatique de pH permettrait un meilleur contrôle de la réaction de co-précipitation.

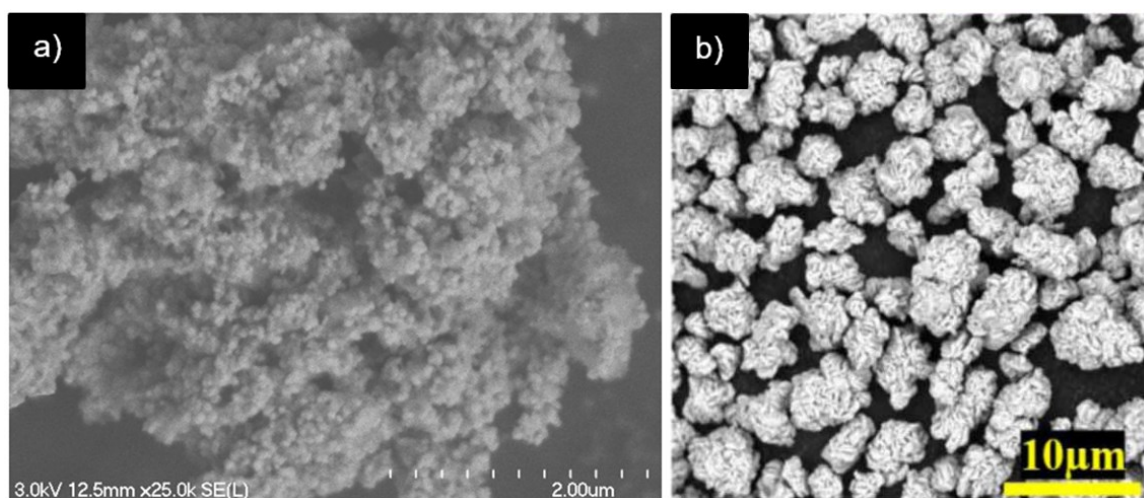


Figure 23. Images MEB du a) précurseur $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$ synthétisé en laboratoire et b) du précurseur $\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}(\text{OH})_2$ synthétisé par Dahn *et al.* à fin de comparaison (prise et adaptée de la référence (21)).

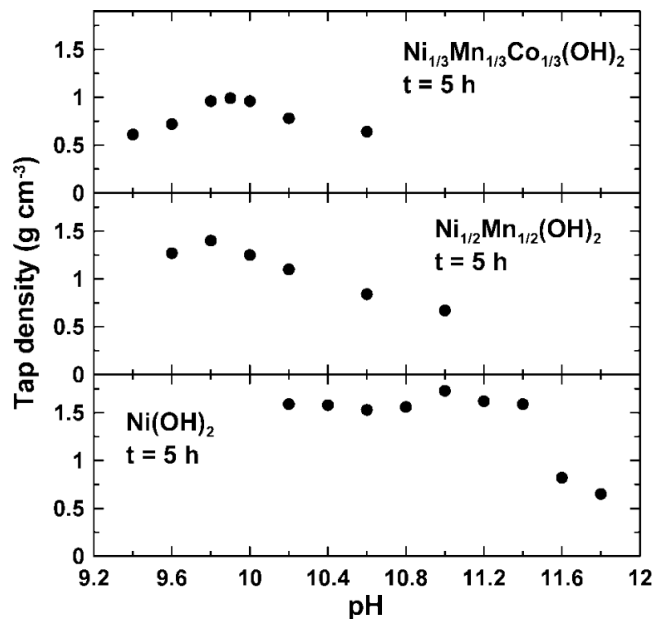


Figure 24. Dépendance de la densité apparente de différents hydroxydes de métaux de transition selon le pH durant une réaction de co-précipitation de 5 h. Prise de la référence (19).

L'analyse EDS du précurseur a révélé la présence des métaux de transition, mais aussi la présence d'impuretés soufrées. L'analyse DRX présentée à la Figure 25 démontre également la présence d'impuretés sous forme d'oxydes de manganèse-cobalt et nickel-manganèse-cobalt. Ces impuretés sont cependant éliminées après calcination du précurseur pour donner le produit final. L'analyse DRX démontre également la présence des hydroxydes des métaux de transition, soit $\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,3}(\text{OH})_2$ et $\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,4}(\text{OH})_2$. Cependant, la poudre analysée semble peu cristalline. Afin d'obtenir un précurseur plus cristallin, il serait nécessaire d'optimiser les conditions de la co-précipitation. L'analyse des diffractogrammes du précurseur est effectuée à l'aide du programme JADE et la banque de données PDF (*powder diffraction file*) de ICDD.

En résumé, la synthèse du précurseur a été réussie, malgré la présence d'oxydes et la faible taille des particules. Cependant, l'optimisation de la synthèse par co-précipitation est nécessaire afin d'obtenir un matériau de plus grande taille, plus dense, et de plus haute cristallinité. Ainsi, les paramètres de vitesse d'injection des réactifs, de contrôle du pH, du

temps de réaction, de température de la réaction et de vitesse d'agitation devront être étudiés.

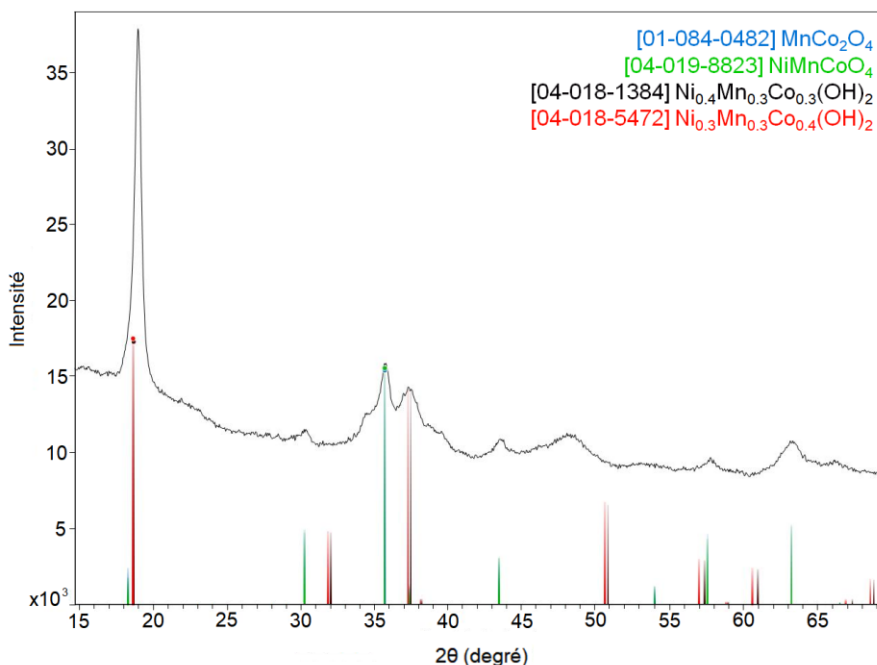


Figure 25. Analyse DRX en poudre du précurseur $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$ synthétisé par co-précipitation et pics de diffractogrammes de référence.

- Produit final $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$

Une image MEB-FEG du produit final est affichée à la Figure 26a. La poudre obtenue est formée de plusieurs particules $\sim 1,75 \mu\text{m}$. En comparaison, le produit final obtenu par Dahn *et al.* a une taille $\sim 3 \mu\text{m}$ (voir Figure 26b). Cette différence de taille peut être associée à la plus petite taille du précurseur utilisé pour la calcination. En effet, la taille moyenne des grains du produit final diminue avec la diminution de la taille du précurseur. De plus, la température de calcination peut avoir un impact sur la taille des particules. Par exemple, comme démontré dans la référence (21), la taille moyenne des particules est relativement plus petite pour un échantillon chauffé pendant 6 heures par rapport à un échantillon chauffé pendant 12 heures. Bien que la comparaison démontrée à la Figure 26 est dans les deux cas pour une calcination de 12h, il serait possible d'augmenter le temps de calcination

du produit final afin d'augmenter la taille des particules. Cependant, il faut considérer le désavantage de la perte plus importante de lithium pour un temps de calcination plus long.

Selon ce même groupe de recherche, les échantillons monocristallins préparés à la température la plus faible possible et avec un rapport Li/métaux de transition minimal devraient être sélectionnés pour obtenir la densité énergétique la plus élevée. De plus, une plus grande taille de précurseur conduit à une plus grande taille de grain du produit final. Ainsi, la taille du précurseur doit être soigneusement sélectionnée en combinaison avec d'autres conditions de synthèse. De plus, des temps de chauffage plus longs entraînent une taille de grain légèrement plus grande. Un temps de chauffage plus court doit être utilisé pour minimiser le pourcentage de nickel dans la couche cristalline du lithium et maximiser la capacité réversible. L'évaluation de la taille de particule optimale d'un matériau cathodique est un processus laborieux puisqu'il requiert l'analyse de plusieurs paramètres de préparation d'une LIB (composition des électrodes, chargement des électrodes, composition de l'électrolyte, additifs utilisés, etc.). Ce type d'analyse a récemment été effectuée par Dahn *et al.* pour le NMC532 monocristallin et indique une taille optimale de 3 μm pour le système proposé (64).

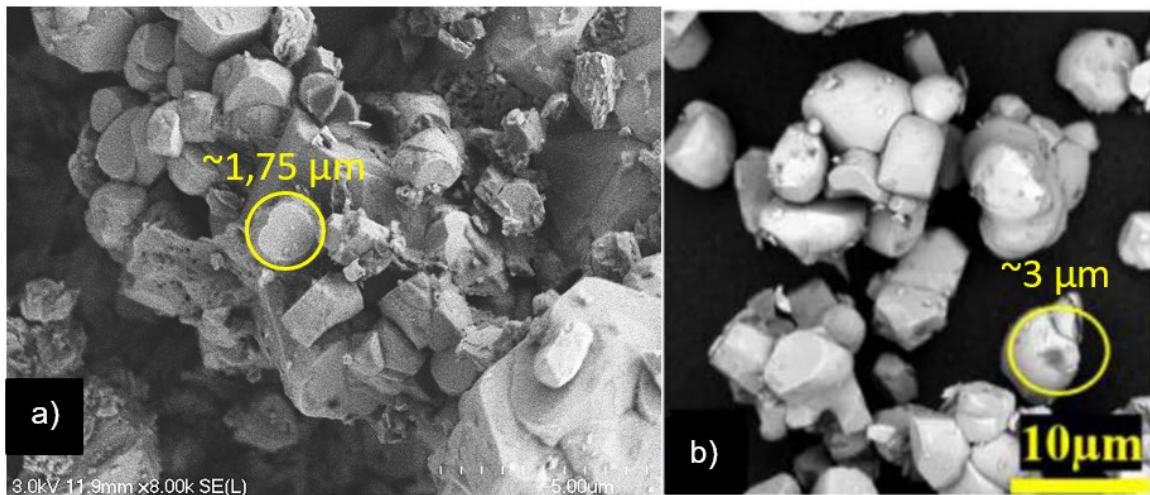


Figure 26. Images MEB du a) produit final $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ synthétisé en laboratoire et b) du produit final $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ synthétisé par Dahn *et al.* à fin de comparaison (prise et adaptée de la référence (21)).

Contrairement au matériau présenté à la Figure 26b, il n'est pas possible d'évaluer si le produit final obtenu est réellement mono- ou polycristallin. À l'œil de l'expérimentateur, l'image MEB-FEG du produit final de la Figure 26a semble monocristallin puisqu'il n'est pas aggloméré en une grosse particule sphérique de plus de 10 μm . Cependant, une analyse de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD, de l'anglais *electron backscatter diffraction*) aurait été nécessaire afin d'évaluer l'orientation cristallographique du matériau. Un exemple d'analyse EBSD de NMC532 monocristallin est présenté à la Figure 27. La Figure 27a montre l'image transversale MEB avec un rectangle blanc indiquant la région où la cartographie EBSD a été effectuée. La Figure 27b montre une bande de contraste EBSD, c'est-à-dire une image de facteur de qualité des cristaux mesurés par rapport à un réseau de référence de NMC532. En d'autres mots, lorsque les limites des grains du matériau mesuré ne correspondent pas parfaitement à celles de la référence, alors celles-ci apparaissent en noir. Ainsi, cette figure montre que certaines grosses particules sont constituées de quelques petits grains alors que la plupart des particules sont des grains singuliers. La Figure 27c montre une carte des angles d'Euler prise en utilisant l'EBSD. Les trois angles ϕ_1 , ϕ et ϕ_2 peuvent être compris comme une série de rotations nécessaires pour faire coïncider le réseau cristallographique du cristal avec les axes de référence. Chaque couleur indique une orientation cristalline spécifique des grains. La Figure 27c montre de multiples orientations au sein des grosses particules indiquant que certaines des grosses particules (taille $\sim 10\text{-}15\ \mu\text{m}$) contiennent plusieurs cristallites tandis que la plupart des particules sont des grains simples avec une grande taille de cristallite $\sim 2\text{-}3\ \mu\text{m}$, ce matériau est appelé monocristal (20). Une analyse semblable devra être effectuée pour les futurs matériaux de NMC synthétisés afin de valider leur nature monocristalline.

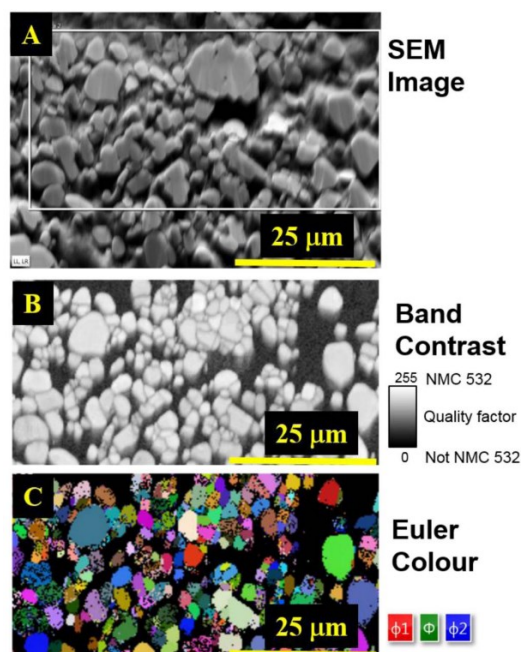


Figure 27. a) Image MEB transversale de NMC532 monocristallin avec encadré blanc qui indique la région où la cartographie EBSD a été effectuée, b) la carte EBSD de contraste de bande et c) la carte d'orientation EBSD. Prise de la référence (20).

L'analyse EDS du produit final a révélé la présence des métaux de transition et la disparition presque totale des impuretés soufrées. De plus, l'analyse DRX montrée à la Figure 28 indique que le produit final est bien du $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$. Cependant, il est difficile d'évaluer le ratio réel des métaux de transition puisque les diffractogrammes de référence sont très semblables. Ainsi, selon l'analyse DRX, le produit final obtenu est soit du $\text{LiNi}_{0,25}\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ ou du $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$. Cette analyse est effectuée à l'aide du programme JADE et la banque de données PDF (*powder diffraction file*) de ICDD. De plus la séparation des pics doublets 108/110 et 006/102 de l'analyse indique que le matériau synthétisé est hautement cristallin.

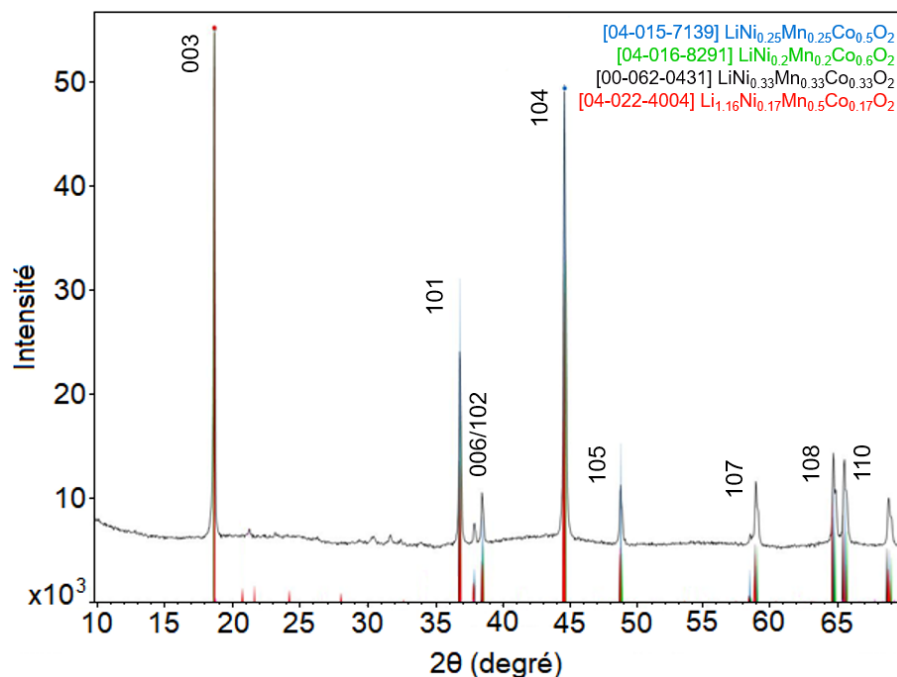


Figure 28. Analyse DRX en poudre du produit final $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ synthétisé après calcination et tamisage et pics de diffractogrammes de référence.

Afin d'évaluer exactement la proportion des métaux de transition du produit final de la spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES, de l'anglais *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) (65), de la spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS, de l'anglais *inductively coupled plasma mass spectroscopy*), de la spectroscopie de fluorescence X (XRF, de l'anglais *X-ray fluorescence*) ou une analyse par activation neutronique instrumentale (INAA, de l'anglais *instrumented neutron activation analysis*) devraient être effectuées (66). En effet, ces analyses permettent de déterminer les concentrations d'éléments dans un matériau selon divers principes de spectroscopie. Pour la suite, une de ces analyses devra être effectuée pour les matériaux de NMC synthétisés au laboratoire, et ce après optimisation de la synthèse.

En résumé, le produit final de NMC a été synthétisé, cependant un manque de certaines analyses empêche de déterminer si le matériau est réellement monocristallin et quelle est sa composition en métaux de transition. De plus, une optimisation du processus de

calcination du précurseur est nécessaire. Les conditions de synthèse devront être choisies en fonction de l'équilibre entre la taille des grains du précurseur, la capacité réversible et irréversible du produit final, la vitesse de décharge et la stabilité structurale et électrochimique du matériau.

4.2. Caractérisation électrochimique du produit final

Des piles boutons de NMC synthétisé/Li ont été assemblées afin d'évaluer les caractéristiques électrochimiques du matériau. Avec ces piles, des analyses de cyclage lent et de voltampérométrie cyclique ont été effectuées.

Un graphique de charge/décharge à faible vitesse (C/10) est affiché à la Figure 29. Le potentiel limite supérieur utilisé est celui de la limite de stabilité dans le cas de NMC où $x \leq 0,6$. La capacité spécifique de décharge de ce matériau est de $60 \text{ mAh g}_{\text{NMC}}^{-1}$, ce qui est très inférieur à la valeur de la littérature de $\sim 160 \text{ mAh g}_{\text{NMC}}^{-1}$ (39). Ceci peut être causé par les impuretés contenues dans le matériau synthétisé, ou par la faible taille des particules. De plus, l'écart de 0,08 V entre les pics d'oxydation et de réduction de la voltampérométrie cyclique (voir Figure 30) indique une grande polarisation, surtout en comparaison avec la littérature ($< 0,04 \text{ V}$) (21). Celle-ci peut être diminuée en optimisant la taille des particules. Une plus faible polarisation permettrait une meilleure capacité de vitesse de charge/décharge.

En résumé, l'optimisation de la synthèse comme abordée précédemment permettrait d'obtenir un matériau avec une meilleure capacité de décharge et une plus faible polarisation, ce qui augmenterait sa performance électrochimique.

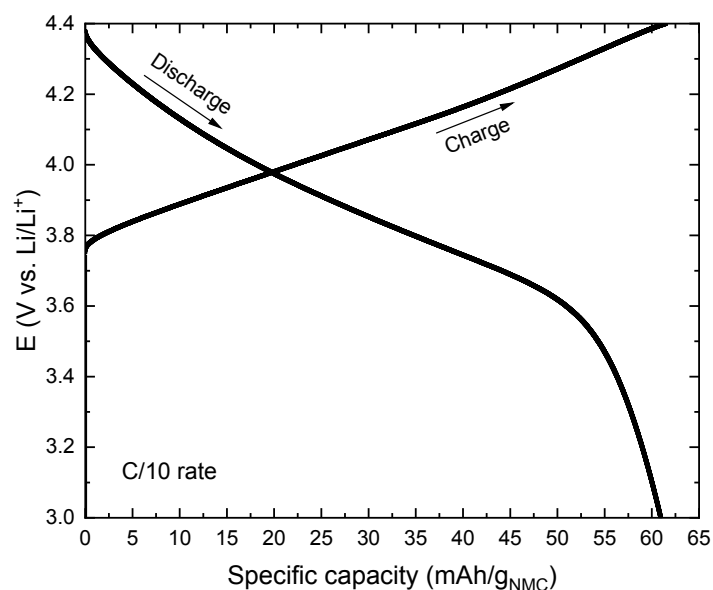


Figure 29. Cycle de charge/décharge à vitesse C/10 d'une pile bouton de NMC synthétisé/Li entre 3,0 et 4,4 V vs Li/Li⁺.

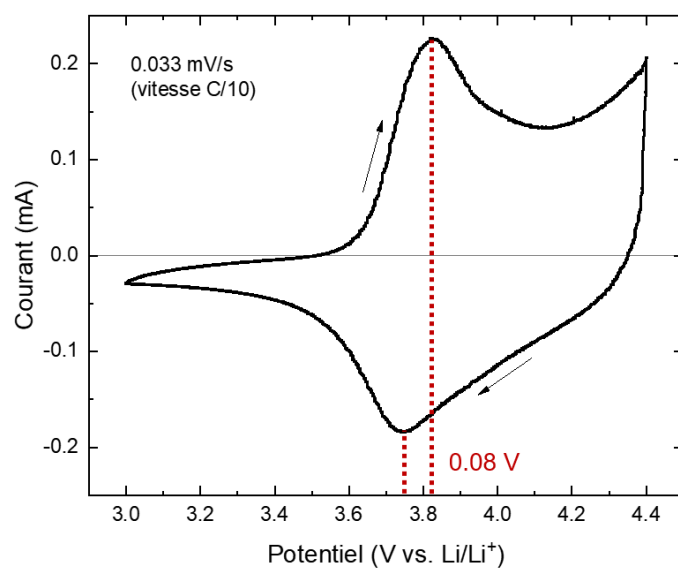


Figure 30. Voltampérométrie cyclique à faible vitesse (0,033 mV s⁻¹, soit C/10) d'une pile bouton de NMC synthétisé/Li entre 3,0 et 4,4 V vs Li/Li⁺.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'objectif principal de ce projet était de développer une méthodologie permettant l'analyse des résistances, capacitances et du coefficient de diffusion à l'état solide des ions lithium d'une cathode de NMC selon le potentiel à circuit ouvert d'une LIB. De plus, un sous-objectif de ce projet était de proposer une ébauche de méthodologie permettant la synthèse de NMC monocristallin.

Pour commencer, un nouvel outil diagnostique devait être développé, afin de permettre une analyse *in situ* d'une batterie à différents états de charge. L'utilisation d'une cellule à trois électrodes munie d'une micro-référence d'or lithié lors des analyses de spectroscopie d'impédance a permis d'évaluer les paramètres de transfert de charge et de masse du matériau cathodique $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}$. L'intérêt de développer une méthodologie d'analyse détaillée de matériau cathodique pour les batteries aux ions lithium relève de l'importance du marché actuel et futur des énergies renouvelables et des véhicules électriques. En effet, l'outil diagnostique développé dans ce travail pourra être appliqué à plusieurs nouveaux matériaux d'intérêt pour des applications à haute densité énergétique, soit par exemple les NMC riches en nickel ou les NMC monocristallins.

L'étude sur le développement d'un outil diagnostique décrit dans ce mémoire démontre l'utilisation prometteuse de la modélisation d'impédance afin de mieux comprendre la diffusion des ions lithium dans les particules cathodiques et leur vieillissement. Une bonne évaluation de D_{Li^+} serait utile pour étudier le vieillissement de batteries composées de divers matériaux actifs. Plus concrètement, l'évaluation du D_{Li^+} permet de déterminer s'il y a eu des changements dans le chemin de diffusion des ions lithium dans les particules de matériaux actifs. Ainsi, il est possible de diagnostiquer à quel potentiel où à quel nombre de cycles un changement majeur dans le chemin de diffusion survient. Ces changements, causés par des mécanismes de dégradation, altèrent la cinétique de charge/décharge d'une batterie et conséquemment leur efficacité coulombique. Cet outil diagnostique, lorsque couplé avec des analyses quantitatives tels la spectrométrie de masse électrochimique en ligne (OEMS, de l'anglais *online electrochemical mass spectrometry*) (49, 67) et/ou le

profilage en profondeur de neutrons (NDP, de l'anglais *neutron depth profiling*) (68, 69), permet d'effectuer une analyse approfondie d'un matériau actif utilisé dans une LIB.

La détermination des paramètres de résistances, capacitances et du coefficient de diffusion à l'état solide des ions lithium a été effectuée en appliquant le modèle d'impédance de diffusion finie sphérique interne. L'analyse du matériau modèle de NMC111 a permis d'observer que la capacitance de double couche change peu selon le potentiel et le cyclage, ce qui a démontré qu'il n'y a pas de fragilisation importante des particules et/ou de formation de particules plus petites après cyclage. Au contraire, il a été observé que la résistance de transfert de charge dépend fortement du potentiel et du cyclage. En effet, après un rapide processus de vieillissement, une augmentation de R_{ct} a été observée, ce qui pourrait être lié à la détérioration de la couche de surface de la particule. Cet outil diagnostique a également démontré que le coefficient de diffusion des ions lithium dépend du potentiel lorsque celui-ci est plutôt faible, c'est-à-dire quand le matériau cathodique est chargé de Li^+ , mais qu'il est constant à des potentiels plus élevés ($> 3,9$ V). De plus, une diffusion plus lente des ions lithium a été observée après cyclage, et notamment le potentiel de coupure supérieur est $\geq 4,4$ V. Ainsi, il a été estimé que le D_{Li^+} varie entre 2×10^{-11} et $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en fonction du potentiel à circuit ouvert de la batterie et du nombre de cycles effectués.

Par la suite, l'exploration d'une avenue de synthèse de NMC monocristallin par co-précipitation a été présentée. La synthèse de ce matériau est de grand intérêt puisque celui-ci a l'avantage de ne pas subir de phénomènes de dégradation reliés à la formation de microfissures interparticulaires contrairement au NMC polycristallin standard. Ce matériau garde ainsi une excellente efficacité coulombique et reste très stable lors du vieillissement. Comme indiqué, les résultats de synthèse obtenus étaient préliminaires, c'est-à-dire que davantage d'optimisation de la synthèse du précurseur et de son processus de calcination afin d'obtenir le produit final serait nécessaire. En effet, le matériau final obtenu avait une faible capacité spécifique et une forte polarisation. De plus, les analyses de caractérisation physique effectuées ont été insuffisantes afin de déterminer la nature mono- ou polycristalline du matériau ainsi que sa composition exacte en métaux de transition. Cependant, la méthode de synthèse démontrée représente une ébauche intéressante pour le

départ de projets sur ce matériau prometteur. L'obtention d'un produit final optimisé permettrait l'application de la méthode diagnostique précédemment développée à ce matériau et sa comparaison avec son analogue polycristallin.

Après l'optimisation de la synthèse d'un matériau standard monocristallin de NMC111, il serait profitable d'effectuer la même synthèse en variant le rapport molaire des métaux de transition afin d'obtenir du NMC monocristallin riche en nickel. Ce type de matériau serait possiblement plus stable que les NMCs polycristallins riches en nickel, et aurait l'avantage d'avoir une haute capacité spécifique de décharge. Les matériaux riches en nickel sont de très grands intérêts pour les recherches futures sur les matériaux cathodiques de batteries aux ions lithium. En effet, un article du journal *Nature* (70) et un article de Pr Dahn et son équipe (64) ont conjointement souligné que ce type de matériaux seront en première ligne pour l'innovation du marché des véhicules électriques. Ainsi, la combinaison de la nouvelle méthode diagnostique de matériau cathodique avec la synthèse de ces matériaux NMCs riches en nickel constitue une perspective de haute répercussion pour ce projet.

Une autre avenue de recherche reliée à ce projet serait d'effectuer la synthèse de matériau NMC par plasma thermique à couplage inductif. Ce type de synthèse a précédemment été effectué au laboratoire de Pre Brisard pour le matériau cathodique LiFePO_4 (71). Cette méthode permettrait de possiblement mieux contrôler la morphologie des particules synthétisées. Un matériau sphérique, monocristallin et dense pourrait être obtenu. De même, l'outil diagnostique développé pourrait être appliqué à ces matériaux, et une comparaison des paramètres de transfert de charge et de masse des matériaux synthétisés par co-précipitation ou par plasma thermique à couplage inductif pourrait être effectuée.

Enfin, le NMC n'est pas le seul matériau cathodique lamellaire d'intérêt. Par exemple, le NCA est un matériau de plus en plus étudié et utilisé dans les batteries aux ions lithium. Ainsi, la portée de la méthodologie développée et les connaissances acquises dans ce projet sont considérables pour un éventail d'applications futures portant sur le diagnostic du vieillissement de divers matériaux.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. Beck, P. Rüetschi, *Electrochim. Acta.* **45**, 2467-2482 (2000).
- (2) T. Nagaura, K. Tozawa, *Prog. Batter. Sol. Cells.* **9**, 209 (1990).
- (3) B. Scrosati, *J. Solid State Electrochem.* **15**, 1623-1630 (2011).
- (4) B. J. Landi, M. J. Ganter, C. D. Cress, R. A. DiLeo, R. P. Raffaele, *Energy Environ. Sci.* **2**, 638-654 (2009).
- (5) D. Kuepper *et al.*, « The Future of Battery Production for Electric Vehicles » (2018).
- (6) K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **15**, 783-789 (1980).
- (7) M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **18**, 461-472 (1983).
- (8) M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. de Picciotto, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **19**, 179-187 (1984).
- (9) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1188-1194 (1997).
- (10) G. E. Blomgren, *J. Electrochem. Soc.* **164**, A5019-A5025 (2017).
- (11) M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **104**, 4271-4301 (2004).
- (12) Z. Liu, A. Yu, J. Y. Lee, *J. Power Sources.* **81-82**, 416-419 (1999).
- (13) M. Yoshio, H. Noguchi, J.-I. Itoh, M. Okada, T. Mouri, *J. Power Sources.* **90**, 176-181 (2000).
- (14) C. Pillot, « The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2018-2030 » (2019).
- (15) T. Li *et al.*, *Electrochem. Energy Rev.* **3**, 43-80 (2020).
- (16) S. H. Lee, S. Lee, B. S. Jin, H. S. Kim, *Sci. Rep.* **9**, 1-7 (2019).
- (17) S. T. Myung *et al.*, Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Automotive Lithium-Ion Batteries: Achievements and Perspectives. *ACS Energy Lett.* **2** (2017), p. 196-223.
- (18) S. S. Zhang, *Energy Storage Mater.* **24**, 247-254 (2020).
- (19) A. Van Bommel, J. R. Dahn, *Chem. Mater.* **21**, 1500-1503 (2009).
- (20) J. Li *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **164**, 1534-1544 (2017).
- (21) J. Li *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **164**, 3529-3537 (2017).
- (22) H. Li, J. Li, X. Ma, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **165**, 1038-1045 (2018).
- (23) « 2012 IEEE Awards » (New York, 2012).
- (24) « Press release: The Nobel Prize in Chemistry 2019 » (Stockholm, 2019).
- (25) S. Leuthner, dans *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*, R. Korthauer, Éd. (Springer, Kriftel, 2018), p. 13-19.
- (26) M. Salomon, dans *Linden's Handbook of Batteries*, T. B. Reddy, Éd. (McGraw Hill,

- éd. 4, 2011), p. 2.1-2.2.
- (27) W. Wakem Fankem, mémoire, Université de Sherbrooke (2017).
 - (28) R. Zhang *et al.*, *Energies*. **11** (2018).
 - (29) H. Abdi, B. Mohammadi-ivatloo, S. Javadi, A. R. Khodaei, E. Dehnavi, dans *Distributed Generation Systems - Design, Operation and Grid Integration*, G. B. Gharehpetian, S. M. Mousavi Agah, Éd. (Elsevier, 2017), p. 333-368.
 - (30) A. A. Franco, Éd., *Rechargeable Lithium Batteries - From Fundamentals to Applications* (Woodhead Publishing, 2015).
 - (31) M. Root, *The TAB Battery Book - An In-Depth Guide to Construction, Design, and Use* (McGraw-Hill, 2011).
 - (32) C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce, D. A. Howey, *J. Power Sources*. **341**, 373-386 (2017).
 - (33) C. Wurm, O. Oettinger, S. Wittkaemper, R. Zauter, K. Vuorilehto, dans *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*, R. Korthauer, Éd. (Springer, Kriptel, 2018), p. 43-58.
 - (34) Z. Zhang, S. S. Zhang, dans *Rechargeable Batteries - Materials, Technologies and New Trends*, Z. Zhang, S. S. Zhang, Éd. (Springer, 2015), p. 1-24.
 - (35) C. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult, *Inorganics*. **2**, 132-154 (2014).
 - (36) H. J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, Y. K. Sun, *J. Power Sources*. **233**, 121-130 (2013).
 - (37) J. C. Garcia *et al.*, *J. Phys. Chem. C*. **121**, 8290-8299 (2017).
 - (38) K. Ozawa, *Solid State Ionics*. **69**, 212-221 (1994).
 - (39) R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **164**, A1361-A1377 (2017).
 - (40) H.-H. Ryu, G.-T. Park, C. S. Yoon, Y.-K. Sun, *Small*. **14**, 1803179 (2018).
 - (41) S. S. Zhang, *J. Energy Chem.* **41**, 135-141 (2020).
 - (42) F. Lin *et al.*, *Nat. Commun.* **5**, 3529 (2014).
 - (43) S. M. Bak *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **6**, 22594-22601 (2014).
 - (44) N. Y. Kim, T. Yim, J. H. Song, J. S. Yu, Z. Lee, *J. Power Sources*. **307**, 641-648 (2016).
 - (45) A. Tornheim *et al.*, *Nano Energy*. **55**, 216-225 (2019).
 - (46) J. Wandt, A. T. S. Freiberg, A. Ogrodnik, H. A. Gasteiger, *Mater. Today* (2018).
 - (47) S.-K. Jung *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1300787 (2014).
 - (48) R. Jung *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **166**, A378-A389 (2019).
 - (49) R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, H. A. Gasteiger, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 4820-4825 (2017).
 - (50) L. Mu *et al.*, *Nano Lett.* **18**, 3241-3249 (2018).
 - (51) A. O. Kondrakov *et al.*, *J. Phys. Chem. C*. **121**, 3286-3294 (2017).
 - (52) J. M. Lim *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 1-10 (2017).

- (53) Y. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **4**, 2329-2333 (2012).
- (54) S. Park, K. Chang, H.-K. Park, S. T. Hong, Y. Choi, Electrode active material for lithium secondary battery (2014).
- (55) H. Zhou, S. Zhang, X. Yang, W. Wei, Preparation method of lithium ion battery ternary cathode material (2012).
- (56) A. Lasia, *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications* (Springer, 2014).
- (57) Princeton Applied Research, « Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy ».
- (58) Z. B. Stoyanov, D. E. Vladikova, dans *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (Elsevier, 2009), p. 632-642.
- (59) V. Charbonneau, A. Lasia, G. Brisard, *J. Electroanal. Chem.* (2020).
- (60) L. O. Valøen, A. Lasia, J. O. Jensen, R. Tunold, *Electrochim. Acta*. **47**, 2871-2884 (2002).
- (61) P.-C. Tsai *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **11**, 860-871 (2018).
- (62) R. Amin, Y.-M. Chiang, *J. Electrochem. Soc.* **163**, A1512-A1517 (2016).
- (63) S. Solchenbach, D. Pritzl, E. J. Y. Kong, J. Landesfeind, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **163**, A2265-A2272 (2016).
- (64) J. E. Harlow *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **166**, A3031-A3044 (2019).
- (65) M. N. Hang *et al.*, *Chem. Mater.* **28**, 2020 (2016).
- (66) B. Çetin, Z. Camtakan, N. Yuca, *Mater. Lett.* **273**, 127927 (2020).
- (67) H. Hahn, R. Wagner, F. Schappacher, M. Winter, S. Nowak, *J. Electroanal. Chem.* **772**, 52-57 (2016).
- (68) S. C. Nagpure, R. G. Downing, B. Bhushan, S. S. Babu, L. Cao, *Electrochim. Acta*. **56**, 4735-4743 (2011).
- (69) F. Linsenmann *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **167**, 100554 (2020).
- (70) W. Li, E. M. Erickson, A. Manthiram, *Nat. Energy*. **5**, 26-34 (2020).
- (71) K. Major, J. Veilleux, G. Brisard, *J. Therm. Spray Technol.* **25**, 357-364 (2016).